Série A, n° 2815
N° d'ordre : 3687

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

EUGÈNE FRÉLING
CHARGÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

Première thèse

RECHERCHES SUR L'OXYDATION ET L'AUTO-INFLAMMATION DES HYDROCARBURES PARAFFINIQUES EN PHASE GAZEUSE ; ÉTUDE PARTICULIÈRE DES MÉLANGES HEXANE NORMAL-AIR

Deuxième thèse

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

soutenues le 1er juin 1955, devant la commission d'examen

MM. E. DARMOIS ... *Président.*
P. LAFFITTE... } *Examinateurs.*
J. BÉNARD .... }

PUBLIÉ PAR

LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES
Vol. X, n° 10, p. 1224, n° 12, p. 1543 (1955) et vol. XI, n° 1, p. 134 (1956)

PARIS

Série A, n° 2815
N° d'ordre : 3687

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

EUGÈNE FRÉLING
CHARGÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

Première thèse

RECHERCHES SUR L'OXYDATION ET L'AUTO-INFLAMMATION DES HYDROCARBURES PARAFFINIQUES EN PHASE GAZEUSE ; ÉTUDE PARTICULIÈRE DES MÉLANGES HEXANE NORMAL-AIR

Deuxième thèse

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

soutenues le 1er juin 1955, devant la commission d'examen

MM. E. DARMOIS ... *Président.*
P. LAFFITTE... } *Examinateurs.*
J. BÉNARD .... }

PUBLIÉ PAR

LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES
Vol. X, n° 10, p. 1224, n° 12, p. 1543 (1955) et vol. XI, n° 1, p. 134 (1956)

PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. Pérès.

PROFESSEURS

G. Julia.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
E. Darmois.....	T	Enseignement de Physique.
R. Lévy.....	T	Physiologie comparée.
Foch.....	T	Mécanique physique et expérimentale.
Pauthenier.....	T	Électrotechnique générale.
De Broglie.....	T	Théories physiques.
Job.....	T	Chimie générale.
Prenant.....	T	Anatomie et Histologie comparées.
Garnier.....	T	Géométrie supérieure.
Pérès.....	T	Mécanique des fluides et applications.
Laugier.....	T	Physiologie générale.
M. Curie.....	T	Physique (P. C. B.)
Barrabé.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
G. Darmois.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématiques.
J. Bourcart....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme Joliot-Curie.	T	Physique nucléaire et Radio-activité.
Plantefol	T	Botanique.
Cabannes.....	T	Recherches physiques.
Grasse	T	Évolution des êtres organisés.
Prévost	T	Chimie organique.
Bouligand.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
Chaudron.....	T	Chimie appliquée.
Wyart.....	T	Minéralogie.
Teissier.....	T	Zoologie.
Mangenot.....	T	Biologie végétale.
P. Auger.....	T	Physique quantique et relativité.
Monnier.....	T	Physiologie des fonctions.
Piveteau.....	T	Géologie.
Rocard.....	T	Physique (E. N. S.).
H. Cartan.....	T	Mathématiques (E. N. S.).
Laffitte.....	T	Chimie générale.
Favard.....	T	Mécanique générale.
Coulomb.....	T	Physique du globe.
Mlle Cousin.....	T	Biologie animale (P. C. B).
Chrétien..	T	Chimie minérale
P. Drach.....	T	Zoologie.
Kastler	T	Physique.
Ephrussi.....	T	Génétique.
Wurmser.....	T	Biologie physico-chimique.
Rivière.....	T	Géologie (S. P. C. N.).
Gautheret.	T	Biologie végétale (P. C. B.).
Lucas.	T	Physique.
A. Thomas.....	T	Biologie cellulaire.
Arnulf	T	Optique appliquée.
Max Morand	T	Physique.
Soleillet.....	T	Physique.
Fortier.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
Danjon.	T	Astronomie.
Fromageot.....	T	Chimie biologique.
Laporte.....	T	Physique générale et radioactivité.
Janet.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
Petit.....	T	Biologie maritime.
Queney.	T	Météorologie et dynam. atmosphérique.
Gallien.....	T	Embryologie.
Eichhorn.....	T	Biologie végétale (P. C. B.).
de Cugnac.....		Biologie végétale (P. C. B.).
Mlle Cauchois...	T	Chimie physique.
Thellier.....	T	Physique du globe.
Audubert.....	T	Électrochimie.
L'Héritier.....	T	Génétique.
Grivet.....	T	Radio-électricité.
Poncin.....	T	Mécanique des fluides.
Thiry.....	T	Mécanique appliquée.
Dubreil.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
Quelet.....	T	Chimie organique.
Cagniard.....	T	Géophysique appliquée.
Champetier	T	Chimie macromoléculaire.
Cuvillier	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
Jung.....	T	Pétrographie.
Trillat.....	T	Chimie physique.
Wiemann	T	Chimie (M. P. C.).
Jacquinot.....	T	Spectroscopie et Physique céleste.
Vassy.....	T	Physique de l'atmosphère.
Destouches.....	T	Théories physiques.
M. Pruvost.....	T	Géologie.
Amiel.....	T	Chimie (P. C. B.).
Hocart	T	Minéralogie.
J.-P. Mathieu...	T	Physique (P. C. B.).
Couteaux.....	T	Biologie animale (P. C. B.).
May.....	T	Biologie animale (P. C. B.).
Choquet	T	Calcul différentiel et intégral.
Feldmann.....	T	Biologie (P. C. B.).
Guinier.....	T	Physique (P. C. B.).
Jost.....	T	Biologie (P. C. B.).
Fortet.....	T	Calcul des probabilités.
Schwartz.....	T	Méth. mathém. de la physique.
Chouard.....	T	Physiologie végétale.
Malavard	T	Aviation.
Brelot.....	T	Calcul différentiel.
Normant	T	Chimie (P. C. B.).
Bénard		Chimie (P. C. B.).
Buvat		Botanique (E. N. S.).
Geloso.....		Chimie (P. C. B.).
Soulairac		Psychophysiologie.
Ulrich.....		Physiologie végétale.
Maréchal.....	T	Optique théorique et appliquée.
Kirrmann.....	T	Théories chimiques.
Chadefaud.....		Botanique.
Destriau.....		Physique (M. P. C.).
Mlle Le Breton.		Physiologie générale.
Salem.....		Mathématiques générales.

Secrétaire Général..... Ch. Monier.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES SUR L'OXYDATION ET L'AUTO-INFLAMMATION DES HYDROCARBURES PARAFFINIQUES EN PHASE GAZEUSE; ÉTUDE PARTICULIÈRE DES MÉLANGES HEXANE NORMAL-AIR

A MONSIEUR PAUL LAFFITTE

PROFESSEUR A LA SORBONNE.

Hommages respectueux.

A LA MÉMOIRE DE MES PARENTS

TABLE DES MATIÈRES

Pages

I. Introduction. 11

Considérations générales sur l'oxydation et l'inflammation spontanée des mélanges gazeux.

II. Méthodes et appareillages.

II, A. Mesure des températures d'inflammation 16
II, B. Étude cinétique de l'oxydation 17
II, C. Préparation de l'hexane normal 19

III. Étude des températures d'inflammation.

III, A. Diagrammes d'inflammation des melanges hexane-air 22
1. Mélange à 4,6 %.
2. Mélange à 6 %.
3. Mélange à 7 %.
4. Mélange à 3 %.
5. Mélange à 2 %.
6. Mélange à 1,5 %.
7. Mélange à 1 %.
8. Allure et luminosité des flammes.
9. Théories de l'inflammation.
10. Coefficient de température.
11. Influence des parois et reproductibilité des mesures.

III, B. Influence de la nature, des dimensions et du vieillissement des réacteurs sur les températures d'inflammation des mélanges hexane-air 36
1. Mélange à 4,6 %.
2. Mélange à 1 %.
3. Coefficient de température, sa variation avec la concentration.

III, C. Étude de la réaction secondaire due à l'oxyde de carbone 42
1. Températures d'inflammation des mélanges éthane-air ; éthane-oxygène ; butane-air ; méthane-oxygène.
2. Mise en évidence de la discontinuité flamme normale-flamme de l'oxyde de carbone par les enregistrements des variations de pression pour C_4H_{10}, C_2H_6.
3. Réaction secondaire des mélanges hexane-air.
4. Températures d'inflammation avec et sans fil de platine.
5. Mécanisme des flammes à long retard.
6. Mécanisme de l'inflammation du méthane à très haute température.
7. Oxydation lente avec fil de platine.

III, D. Volume d'inflammation (pression, température, concentration) 61
1. Méthane-oxygène.
2. Éthane-oxygène.
3. Hexane-air.

III, E. Étude des retards critiques 64
1. Méthane.
2. Éthane.
3. Hydrocarbures supérieurs.

III, F. Classification des combustibles 67

IV. Étude des retards à l'inflammation et cinétique de l'oxydation des mélanges hexane-air.

IV, A. Études des retards des flammes froides 69
1. Variation du retard en fonction de la pression.
2. Variation du retard en fonction de la température

3. Variation du retard en fonction de la concentration.
4. Variation du retard critique en fonction de la pression critique.
5. Coefficient de température et énergie d'activation.
6. Comparaison des résultats obtenus avec l'air et l'oxygène.

IV, B. Étude des flammes froides à l'intérieur du domaine 78
1. Flammes froides simples et multiples.
2. Nature complexe de la courbe critique des flammes froides.
3. Mécanisme de l'inflammation froide.
4. Théorie cinétique.
5. Théorie thermocinétique.
6. Comparaison des théories avec les résultats expérimentaux.

IV, C. Étude des vitesses de réaction dans la zone des flammes froides 89
1. Vitesses d'oxydation au-dessous de la limite inférieure.
2. Vitesses d'oxydation à l'intérieur du domaine des flammes froides.

IV, D. Étude de l'oxydation lente de flamme normale 92
1. Mélange à 4,6 %.
2. Mélange à 3 %.
3. Mélange à 2 %.
4. Discussion des résultats.
5. Vitesse d'une réaction en chaînes ramifiées.
6. Étude des vitesses maximums en fonction de la pression et de la température pour les mélanges à 4,6 ; 3 et 2 %.
7. Coefficient de température.

IV, E. Étude des retards des flammes normales 120
1. Variation en fonction de la pression.
2. Variation en fonction de la température.
3. Variation en fonction de la concentration.
4. Comparaison de l'ordre apparent, de l'énergie d'activation apparente obtenus par l'étude cinétique et l'étude des retards.
5. Influence des gaz inertes.
6. Courbes isochrones des flammes normales.

V. Mécanismes d'oxydation des hydrocarbures.

V, A. Mécanismes à basse température 136
1. Théorie peroxydique.
2. Théorie aldéhyde-peroxydique.
3. Dégradation des hydrocarbures.

V, B. Mécanismes à haute température 145
1. Oxydation du méthane.
2. Oxydation des hydrocarbures supérieurs.

V, C. Vue d'ensemble 150

CONCLUSIONS 152

Bibliographie 155

PRÉFACE

Ce travail a été effectué au laboratoire de M. P. Laffitte, Professeur à la Sorbonne et sous sa bienveillante direction. Nous tenons à lui témoigner notre vive reconnaissance pour l'intérêt constant qu'il n'a cessé de nous donner et pour les moyens matériels qu'il s'est toujours efforcé de mettre à notre disposition.

Nous prions M. le Professeur E. Darmois, membre de l'Institut, d'agréer l'expression de notre profonde gratitude d'avoir accepté de présider notre thèse.

Nous adressons nos remerciements à M. le Professeur J. Bénard qui a bien voulu accepter de faire partie de notre jury.

Ces recherches ont été entreprises grâce à l'aide matérielle qui nous a été accordée par la Direction du Centre National de la Recherche Scientifique et plus particulièrement par la Commission de chimie-physique ; nous lui exprimons ici toute notre reconnaissance.

Ce travail n'a pu être terminé qu'avec les moyens importants qui ont été mis à notre disposition par la Direction de l'Institut Français du Pétrole ; nous tenons à lui exprimer notre vive gratitude en la personne de son Président-Directeur général, M. R. Navarre.

Nous sommes heureux d'exprimer notre sincère reconnaissance à M. R. Vichnievsky, Sous-Directeur de la Station Nationale de Recherches Claude Bonnier, Chef du Département Carburants et Combustibles de l'Institut Français du Pétrole qui s'est toujours efforcé de faciliter notre travail.

Que notre camarade P. Dugleux dont la collaboration au cours de nos recherches nous a été très utile et dont nous avons pu apprécier la grande habileté expérimentale, trouve ici le témoignage de notre reconnaissance et de notre amitié.

Nos remerciements vont également à nos camarades Blanquet, Cagneaux, Elston, Guénoche, Manson, Mauss, Monnot, pour les multiples services qu'ils nous ont rendus. En particulier, c'est grâce à l'amabilité de notre camarade Manson que nous avons pu bénéficier des traductions des périodiques russes ; nous tenons à cette occasion à lui témoigner notre sincère reconnaissance. Que tous nos camarades dont les discussions passionnées nous ont toujours procuré de précieux enseignements, soient assurés de notre sincère amitié.

I. Introduction.

Considérations générales sur l'oxydation et l'inflammation spontanée des mélanges gazeux.

Les recherches sur l'oxydation et la combustion des vapeurs et des gaz ont été très nombreuses au cours des trente dernières années. Elles avaient pour but d'établir des lois quantitatives susceptibles de caractériser les réactions qui conduisent à l'inflammation des mélanges gazeux. La théorie des chaînes fut appliquée à ces réactions en 1927 et 1928 simultanément à Oxford (98), Léningrad (39, 198, 253) et Princeton (169, 170). Cette théorie initialement donnée par CHILOV (40, 41, 134) pour les réactions en phase liquide (travail qui a été peu diffusé), puis étendue ultérieurement à la phase gazeuse (22, 42) a permis d'expliquer à l'aide de nouvelles expériences des phénomènes anciens qui semblaient complètement inintelligibles. A la suite de ces travaux, on a été conduit à formuler de nouvelles lois (99, 115, 119, 133, 199) qui sont communes à des classes variées de transformations chimiques. La théorie des chaînes non ramifiées en phase gazeuse est due à BODENSTEIN et à son école (Leipzig) et partiellement aussi aux écoles d'Oxford et de Léningrad. C'est principalement à cette dernière que l'on doit la théorie des chaînes ramifiées. L'évolution de la théorie des réactions en chaînes en phase gazeuse comprend deux périodes bien distinctes : la première débute en 1913 et est basée sur les études photochimiques, tandis que la seconde commence en 1927 et est caractérisée par une application beaucoup plus étendue du concept du mécanisme en chaîne à l'étude des réactions exothermiques et des explosions. Le rôle classique joué par la réaction de combinaison de l'hydrogène avec le chlore dans la première période appartient sans contestation dans la seconde aux processus d'oxydation du phosphore et de l'hydrogène. L'oxydation de ces deux substances fut l'objet de nombreuses recherches expérimentales et théoriques. La mise en évidence des limites critiques inférieure et supérieure (84, 100, 101, 122, 200), d'un diamètre critique, d'une vitesse de réaction initiale auto-accélérée (123, 201) et de l'action des promoteurs et des inhibiteurs (102, 143, 163) permit à la théorie des chaînes ramifiées d'expliquer avec élégance tous ces faits et d'apporter des arguments en faveur du mécanisme en chaîne pure de la combustion. L'existence des limites ayant été établie pour des composés variés, les recherches furent entreprises en vue de déterminer si ces phénomènes constituaient une propriété générale des réactions d'oxydation en phase gazeuse. Les éléments des IV, V et VI groupes et leurs composés et spécialement leurs hydrures qui possèdent de grandes tensions de vapeurs furent étudiés systématiquement (51, 65, 79, 92, 150, 164, 188, 191, 193, 196, 202, 218, 228, 229). Les résultats obtenus dans des récipients non métalliques permettent de classer les substances en deux groupes. Le premier comprend : H_2, P_4, PH_3, $P(C_2H_5)_3$, S_2, H_2S, CS_2, COS, CO, SiH_4, B_2H_6, etc... Pour une température donnée, on observe trois pressions critiques. La pression inférieure P_1 (pression combustible + pression oxygène) est inversement proportionnelle au diamètre du récipient de combustion, tandis que la seconde P_2 est indépendante de ce diamètre. L'addition de gaz inerte montre que les pressions critiques sont reliées à la pression P_i du gaz inerte, par les relations :

$$P_1^2\left(1 + a\frac{P_i}{P_1}\right) = C^{te} \qquad \text{et} \qquad P_2 + P_i = C^{te}$$

La troisième limite P_3 correspond à l'explosion dite thermique. Pour ce groupe, le coefficient effectif de ramification est grand ; il en est de même de la vitesse initiale d'oxydation.

Le second groupe est constitué par les hydrocarbures aliphatiques et cycliques et leurs dérivés

(alcools, aldéhydes, cétones, éthers, nitriles, amines), NH_3, $As\ H_3$, etc... Pour une température donnée, il n'y a qu'une seule pression critique. La vitesse initiale d'oxydation est faible, le coefficient effectif de ramification étant petit. On a pu mettre en évidence un diamètre critique au-dessous duquel il n'y a plus de réaction dans le cas de : CH_4, $C_2\ H_6$, $C_2\ H_2$ et $As\ H_3$, mais cela n'est pas toujours facile, car en plus de la réaction homogène on a fréquemment une réaction hétérogène qui vient se superposer à la première.

Dans les deux groupes, la cinétique de l'oxydation lente est la même et elle ne diffère que par la valeur du coefficient effectif de ramification. Les conditions critiques conduisent à des relations similaires relativement à la pression, la température, la composition et le diamètre du récipient. Ces deux classes de réactions ont donc le même mécanisme fondamental initial. Nous montrerons ultérieurement que, pour les hydrocarbures supérieurs, cela n'est vrai qu'à haute température et basse pression. Il ne faudrait pas croire que l'on obtient des courbes cinétiques du type autocatalytique pour toutes les réactions en chaînes ramifiées. En réalité, seule la condition fixant les limites critiques et la loi de l'accélération initiale sont générales pour ces réactions. Au cours de l'étude expérimentale, même dans le cas des réactions en chaînes les plus simples, on rencontre rarement des courbes cinétiques symétriques ou du type autocatalytique qui donnent l'allure complète de la transformation chimique.

En général, dans un système en réaction, au cours de la transformation, les produits intermédiaires et finals s'accumulent et réagissent avec les centres actifs de la réaction en chaîne ; l'allure de cette dernière est modifiée par cette interaction et les courbes obtenues sont de types variés (203).

Le produit actif intermédiaire (centre actif) réagit facilement avec les molécules de la substance initiale, ce qui permet à la chaîne de se développer, mais, d'un autre côté, les centres actifs entre eux ont une affinité beaucoup plus grande et, par suite, si leur concentration est suffisante, l'interaction entre centres actifs (rupture quadratique) sera une des principales causes perturbatrices de la réaction. Ce n'est donc qu'au début de la réaction, lorsque la concentration en centres actifs est faible, que ce processus pourra être négligé. Si l'on considère la transformation complète du système, il faut tenir compte de la rupture quadratique qui est une propriété fondamentale de toute réaction en chaîne. L'allure de la réaction totale sera une courbe qui se rapprochera d'autant plus de la courbe d'autocatalyse simple que l'interaction entre centres actifs sera faible.

La vue d'ensemble des phénomènes de combustion que nous venons de donner est une conséquence directe de l'application de la théorie des réactions en chaînes de Semenov. Récemment Akoulov (6) a donné une théorie générale des processus en chaînes basée sur la théorie de Chilov, mais dans laquelle il tient compte des phénomènes de diffusion. Dans cette théorie, on suppose que les concentrations des différents centres actifs sont toutes variables, tandis que, dans celle de Semenov, les concentrations des centres actifs sont constantes sauf celle d'un centre privilégié. Ce point de vue est moins général que le premier. Dans la théorie d'Akoulov, on est conduit à un système d'équations différentielles qui fait intervenir toutes les concentrations des centres actifs. L'étude de ce système donne une équation générale pour les limites critiques d'auto-inflammation qui est une fonction des différents paramètres (pression, température, concentration, etc...) et de plus elle permet de déterminer le retard à l'inflammation. Les équations obtenues ont été vérifiées expérimentalement pour les substances qui possèdent trois pressions critiques pour une température donnée. Dans ce cas particulier, l'équation des limites est une équation du troisième degré qui possède trois racines positives ; son application aux mélanges $H_2\ S + O_2$, $H_2 + O_2$ permet de retrouver les résultats expérimentaux. La théorie d'Akoulov considère les trois limites du même point de vue, car elle ne différentie pas la limite thermique des autres. Des expériences ultérieures sont seules capables de montrer si la théorie de Semenov doit être remplacée par celle d'Akoulov, mais de toute façon, cette dernière permet de retrouver comme cas particulier les relations déduites de la théorie de Semenov. Dans notre travail nous n'utiliserons que cette dernière.

La classification que nous avons donnée précédemment, basée sur l'existence des pressions critiques, est générale ; néanmoins, dans le deuxième groupe, la majorité des substances s'oxydent à basse température suivant un mécanisme particulier pour donner naissance à l'inflammation dite de « flammes froides (53, 61, 65, 88, 103, 152, 162, 174, 179, 180, 211, 233, 245) et à l'inflammation en deux stades (116, 117, 153, 189, 217). Dans ce cas, la courbe des pressions et températures critiques présente une péninsule dirigée vers les basses pressions entre 200° et 450° C et un coefficient de température négatif. Ce phénomène a été très étudié, tant du point de vue théorique que pratique, par suite de l'importance de ce mode d'oxydation qui correspond aux processus prenant naissance par compression adiabatique des mélanges combustibles dans les moteurs à explosion et conduisant au phénomène du « cognement » ou « cliquetis (129, 154, 212, 213). Malgré toutes ces recherches qui avaient pour but de supprimer ou d'atténuer ce dernier inconvénient, à l'heure actuelle, le mécanisme exact par lequel il se produit n'est pas encore connu avec certitude. Les combustibles du premier groupe ne donnent jamais de flammes froides, ainsi que les premiers membres de différentes séries des composés aliphatiques du deuxième groupe ayant un ou deux carbones (CH_4, C_2H_2, CH_3OH, HCHO, $(CN)_2$, CH_3CN, CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$) (45, 90, 113, 118) ; il en est de même de NH_3, $(NH_2)_2$, AsH_3 et des carbures cycliques polyéthyléniques dont les principaux sont le benzène et ses homologues (32, 33) à chaîne latérale ayant moins de deux carbones. D'après une étude récente (1), l'éthylène donne des flammes froides à des pressions suffisamment fortes. Les mélanges benzène-air sous pression (3 atmosphères) donnent des flammes bleues que Sokolik considère comme étant des flammes froides (214). Ultérieurement des expériences ont montré que, dans les mêmes conditions, il est très difficile de former des peroxydes et que les courbes d'auto-inflammation obtenues dans les moteurs ne présentent jamais l'inflammation à basse température (56), ce qui infirme le point de vue précédent. Ces flammes du benzène sont peut-être analogues aux flammes normales bleues lentes des mélanges riches des hydrocarbures paraffiniques (57), mais rien actuellement ne permet d'affirmer qu'elles correspondent à des flammes froides.

Le diagramme d'inflammation (pression, température) des combustibles, avec lesquels on observe des flammes froides divise le plan en cinq régions qui représentent : 1) la zone d'oxydation lente extérieure au domaine des flammes froides, 2) le domaine des flammes froides, 3) l'inflammation en deux stades, 4) l'oxydation lente à haute température, 5) la région d'inflammation normale à haute température. Pour une pression donnée, il existe une, trois ou cinq températures critiques. Avec tous les autres combustibles, il n'y a que deux régions qui correspondent à l'oxydation lente de flamme normale et à la région d'inflammation normale. Pour une pression donnée dans ce cas, on n'a toujours qu'une seule température critique. L'allure du diagramme d'inflammation dépend de la concentration en combustible, de l'action des promoteurs et des inhibiteurs, du diamètre, de la nature et de l'état des parois des récipients. Avec des récipients métalliques, l'action catalytique des parois peut modifier profondément le mécanisme d'oxydation ; la courbe d'auto-inflammation peut prendre une forme entièrement différente de celle que l'on obtient avec des récipients en verre ou en silice (101, 104, 155).

L'étude complète du domaine d'inflammation des mélanges de combustible avec l'oxygène est très difficile. Pour un large intervalle de concentrations encadrant le mélange stoechiométrique, la détonation (29) des mélanges entraîne la rupture de l'appareil. On doit alors se limiter à étudier l'oxydation lente de flamme froide, les flammes froides et l'oxydation lente à haute température. Avec des mélanges très riches en combustible (mélange équimoléculaire), l'étude complète des cinq zones est facile, mais les résultats obtenus peuvent difficilement être extrapolés aux faibles concentrations. Si l'on substitue l'air à l'oxygène, les propriétés détonantes des mélanges sont très réduites, ce qui permet d'explorer tout le domaine d'inflammation. Il faut ici tenir compte que l'azote ne se comporte pas seulement comme diluant mais aussi qu'il peut agir comme promoteur ou inhibiteur physique de l'oxydation.

L'étude cinétique d'une oxydation comporte la mesure de la vitesse de réaction et la mise en évi-

dence de l'influence quantitative des divers facteurs (pression, température, concentration, nature des récipients, etc...) sur cette vitesse. Deux méthodes générales peuvent être employées. La première est une méthode statique (138) dans laquelle le mélange est introduit dans un récipient et la réaction suivie en fonction du temps. Si la réaction est accompagnée d'une variation du nombre des molécules et que l'on opère à volume constant, l'enregistrement des variations de pression permet de mesurer la vitesse de réaction. Il est bien évident que l'étude de la pression ne donne aucun renseignement sur la nature des produits de la transformation chimique. Seules des analyses au cours de l'oxydation du mélange gazeux permettent d'identifier les produits intermédiaires stables et de déterminer en fonction du temps leurs concentrations, ainsi que celles des substances initiales et finales.

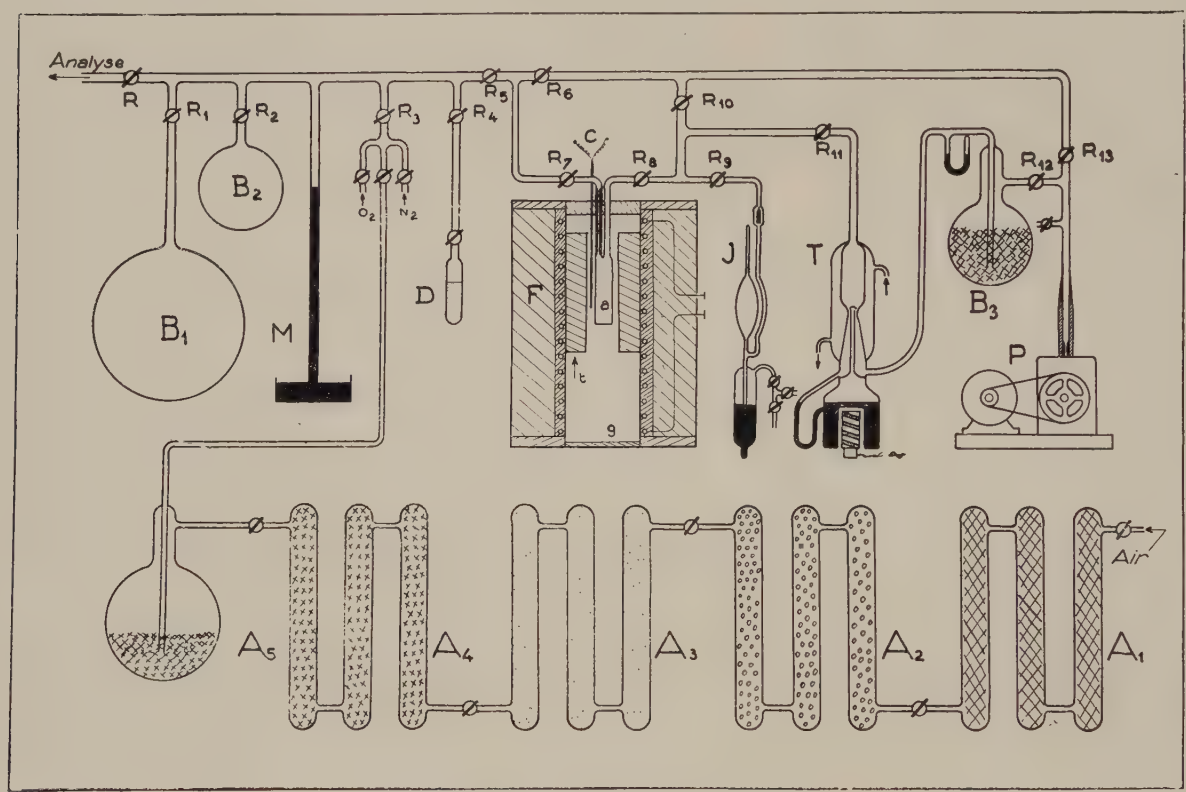


Fig. II, A, 1. — Schéma de l'appareil.

a : récipient en silice ; F : four électrique ; *t* : tube d'acier inoxydable ; *g* : plaque de silice transparente ; *c* : thermocouple ; R (0 à 13) : robinets à vide ; B_1, B_2 : ballons de stockage ; D : hydrocarbure ; M : Manomètre à Hg ; J : jauge de Mac Leod ; T : trompe à vapeur de Hg ; P : pompe à palettes ; Tubes absorbeurs : A_1 (chaux sodée), A_2 (drierite : $Ca\ SO_4$), A_3 dehydrite : $Mg\ (Cl\ O_4)_2$, A_4, A_5 (P_2O_5).

De ces dernières on déduit la vitesse de réaction dans le cas le plus général. Ces analyses sont laborieuses et très complexes, il arrive souvent, lorsque l'on a affaire à des produits instables, que les substances dosées soient dues à des réactions postérieures au séjour du mélange dans l'enceinte chauffée. La mesure de la vitesse de la réaction par l'étude des variations de pression est un cas très particulier du cas général et qui donne, à l'aide d'une seule expérience, le résultat désiré. Il ne faut pas perdre de vue que, si le processus d'oxydation est complexe, certaines réactions peuvent avoir lieu sans variation du nombre des molécules et, par suite, la vitesse obtenue en suivant l'évolution de la

pression ne représente plus la vitesse réelle de la réaction. On doit donc s'assurer au préalable de la validité des mesures obtenues par cette méthode et être très prudent dans les déductions qui peuvent en résulter. En principe, il faut toujours vérifier par quelques analyses que les deux façons d'opérer donnent les mêmes résultats.

La seconde méthode est la méthode dynamique (144, 181). Un courant régulier de gaz traverse l'enceinte chauffée sous une pression et à une température données et est analysé à la sortie. Il est nécessaire de faire varier le débit dans de très larges limites pour qu'une série d'expériences donne les renseignements sur l'évolution de l'oxydation en fonction du temps. Cette méthode a l'avantage de donner de grandes quantités de produits intermédiaires qu'il est difficile de déceler lorsque l'on utilise la méthode statique. Si les substances intermédiaires sont instables, on ne peut pas les doser, car elles réagissent au cours du passage de la température de l'enceinte à la température ambiante. On a donc ici les mêmes inconvénients qu'avec le premier procédé et seule la spectroscopie d'absorption permet de déceler ces substances (62, 238). Les différents inconvénients de la deuxième méthode nous ont conduit à préférer la méthode statique dans nos expériences sur l'étude de l'auto-inflammation et de l'oxydation de l'hexane normal et des hydrocarbures paraffiniques que nous exposons ci-après.

II. Méthodes et appareillages.

II, A. Mesure des températures d'inflammation.

L'appareil utilisé pour déterminer les températures d'inflammation est représenté schématiquement sur la figure (II, A, 1). Il est composé de trois parties : obtention du vide, enceinte de réaction, préparation et stockage des mélanges gazeux.

Le vide est obtenu (10^{-4} mm Hg) à l'aide d'une pompe à palettes P, en série avec une trompe à vapeur de mercure T et il est mesuré avec la jauge de Mac Leod J. Le montage permet, grâce aux robinets à vide, de mettre en relation une partie quelconque de l'appareil avec T, P, J.

L'enceinte à réaction est constituée par un récipient ou réacteur (*a*) en silice transparente de 123 mm de longueur et de 29,5 mm de diamètre, à une extrémité duquel aboutissent deux canalisations : l'une de 5 mm de diamètre pour faire le vide et l'autre capillaire de 2 mm pour introduire le mélange gazeux. L'extrémité opposée est fermée par une face plane qui permet l'observation directe de la flamme. Le réacteur entouré d'un tube (*t*) d'acier inoxydable destiné à uniformiser la température est placé à l'intérieur d'un four électrique tubulaire F, fermé à ses extrémités. Le circuit de chauffage de F est intercalé dans un dispositif électrique (fig. II, A, 2) stabilisé par un régulateur automatique de tension R, utilisant les phénomènes de résonance et de saturation magnétique. Ce dernier est constitué par un circuit magnétique fermé sur lequel on a bobiné d'une part un enroulement primaire P alimenté par la tension du secteur U_1 que l'on veut stabiliser et un enroulement compensateur *p* et d'autre part, un enroulement secondaire S débitant sur le condensateur C. Entre ces deux enroulements sont placés des shunts magnétiques *s*, composés de tôles feuilletées. L'extrémité M de S est reliée à *p* et l'on choisit un point D sur S tel que la tension U_2, entre B et D, soit aussi constante que possible. L'enroulement compensateur *p* est bobiné directement sur le primaire de façon à fournir une tension entre M et B dont la phase est sensiblement opposée à celle entre M et D. Dans ces conditions, la température du four est maintenue constante à $\pm 1^{\circ}$; elle est mesurée par un thermocouple étalon (C) platine-platine rhodié à 10 % relié à un potentiomètre.

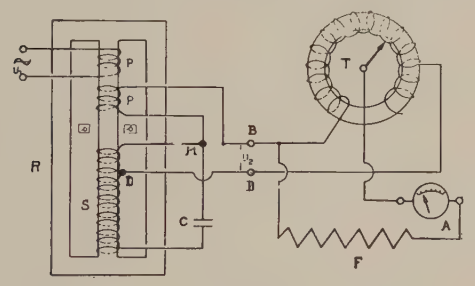


Fig. II, A, 2. — Dispositif électrique.
R : Régulateur automatique de tension.
T : Auto-transformateur variable.
A : Ampèremètre.
F : Four électrique tubulaire.

Les mélanges gazeux sont faits par synthèse dans le ballon B_1 de 20 litres de capacité. Les pressions partielles du combustible, de l'oxygène et du gaz inerte sont mesurées (à 0,1 mm Hg près) avec le manomètre à mercure M. Le combustible liquide, pur, anhydre et dégazé est stocké dans le réservoir D. L'oxygène et les gaz inertes proviennent de bouteilles de gaz comprimé du commerce et sont purifiés par les méthodes classiques. Lorsque l'on utilise l'air comme comburant, il est puisé dans l'atmosphère, puis il traverse une série de tubes absorbeurs pour le débarrasser du gaz carbonique (A_1) et de la vapeur d'eau (A_2, A_3, A_4, A_5) (208). Les différents constituants du mélange sont desséchés, avant d'être introduits dans B_1, par des systèmes de tubes analogues à ceux utilisés pour l'air. Le mélange séjourne au moins 36 heures dans B_1 afin d'être homogène. Au moyen du robinet R, il est possible de faire des prélèvements dans B_1 en vue d'analyser le mélange et d'être certain qu'il reste constant au cours d'une série d'expériences. L'analyse des gaz est faite par combustion sur une spirale de platine et dosage de l'eau et du gaz carbonique formés (80).

Mode opératoire.

L'appareil permet de déterminer les domaines d'inflammation à des pressions inférieures à 750 mm Hg. Pour établir un diagramme complet (P = pression, T = température), on doit en général combiner deux façons d'opérer différentes. Si $\left|\frac{dP}{dT}\right| > 1$, on laisse la pression constante et on fait varier la température ; dans le cas contraire, c'est cette dernière qui est variable et l'autre fixe. Pour obtenir une pression initiale P dans le réacteur, on commence par faire le vide dans la partie de l'appareil comprise entre R_6, R_8 et R, les robinets R, R_1, R_3, R_4 étant fermés, puis on ferme R_6 et R_7. On introduit le mélange gazeux de B_1 dans le ballon de détente B_2 (1 litre) et les canalisations comprises entre R et R_7 (volume total V_0, température T_0) sous une pression P_0. On ferme R_8, et R_7 est ouvert pendant le temps nécessaire à l'établissement d'une pression P (mesurée par M) dans B_2 et le réacteur (volume v, température T). On a la relation : $P = k\,P_0$ avec $k = \dfrac{1}{1 + \dfrac{v}{V_0}\dfrac{T_0}{T}}$. La valeur de k est calculée ou est obtenue par un étalonnage de l'appareil. Les expériences sont réalisées de la façon suivante : le four est porté à une température T, la pression dans B_2 est fixée à P_0, le récipient (a) est vidé à 10^{-4} mm Hg, on se place dans l'obscurité et l'on introduit le mélange dans le réacteur sous la pression P. Après fermeture de R_7, on observe s'il y a flamme ou non. En faisant varier P (ou T), on obtient finalement deux valeurs : l'une a laquelle le mélange s'enflamme et l'autre à laquelle il ne s'enflamme pas ; l'intervalle entre les deux est aussi faible que possible (pour la pression 2 mm Hg et pour la température 2°C). Dans le cas où il y a une flamme, on mesure avec un chronomètre le retard à l'inflammation. De ces expériences on déduit la température, la pression et le retard critiques.

II, B. Étude cinétique de l'oxydation.

La méthode expérimentale consiste à suivre la réaction d'oxydation du mélange gazeux en fonction du temps. Pour les hydrocarbures saturés, la réaction se fait en général avec un accroissement du nombre des molécules et, par suite, les variations de pression permettent d'étudier l'évolution de la transformation chimique. Lorsque cette dernière est très rapide, le manomètre doit avoir peu d'inertie et ses déviations sont enregistrées photographiquement. Les différents types de manomètres utilisés sont, soit du type Bourdon (23, 73) (en verre, en silice ou en métal), soit à membrane (2 *a*, 3 *a*, 58) (verre ou métal). Nous avons modifié (fig. II, B, 1) l'appareil destiné aux mesures des températures d'inflammation pour y ajouter un manomètre différentiel de la première catégorie (jauge de Foord (28)).

Dans ce nouveau montage, le réacteur (a) en silice transparente (diamètre 2,75 cm, longueur 12,5 cm) est relié à l'appareil par une tubulure unique (diamètre 6 mm) qui sert, soit pour le vide, soit pour l'admission du mélange gazeux. De plus, les robinets R_7, R_8 (fig. II, A, 1) ont été remplacés par d'autres de types différents R_7, R_8 (fig. II, B, 1). Le robinet R_7, à deux voies parallèles, permet de mettre en relation, d'une part le réacteur, la partie interne (j) de M avec le mélange gazeux par l'intermédiaire de R_5, et d'autre part, l'espace extérieur de M avec le ballon d'air B. La pression P_1 dans B mesurée avec M_1 est choisie de façon que, lorsque l'on ouvre R_7, la pression obtenue dans l'espace compensateur de M soit égale ou très voisine de la pression initiale du mélange combustible dans (a) et (j). Un étalonnage préalable donne la valeur de la pression à réaliser dans B pour compenser la pression initiale aux différentes températures. Le récipient (a) et l'espace compensateur de M doivent se remplir avec la même vitesse, afin d'éviter la rupture de (j), résultat obtenu par réglage de R_4. Le robinet R_8 à trois voies est utilisé pour faire le vide simultanément dans (a) et M. Ce dernier peut être mis hors circuit par fermeture de R_2, R_3 ; dans cette position, R_1 est ouvert, la pression étant la même de part et d'autre de (j) ; la membrane est à l'abri d'une déformation permanente ou d'une rupture.

Sur la gauche de la figure II, B, 1, est représenté le schéma détaillé de la jauge M ; elle est raccordée à l'appareil par des rodages picéïnés et est étalonnée au moyen d'un manomètre à mercure

pour différentes pressions. Les déviations de la membrane (*j*) sont amplifiées à l'aide d'un miroir sphérique concave (*m*) de 2 m de rayon, supporté par une des extrémités d'une lame élastique (*l*) dont l'autre est encastrée dans un manchon (*e*). L'image de la source lumineuse S donnée par (*m*) se forme sur le tambour T d'un enregistreur photographique à vitesse de rotation constante et réglable. La courbe enregistrée sur T est celle des variations de pression dans (*a*) à un coefficient près, variable avec la sensibilité des membranes de verre et déterminé par étalonnage. Simultanément à la courbe des pressions, on photographie sur T l'image d'une lampe de très faible inertie, qui s'allume à des intervalles de temps égaux. Les points obtenus constituent la base de temps de l'enregistrement.

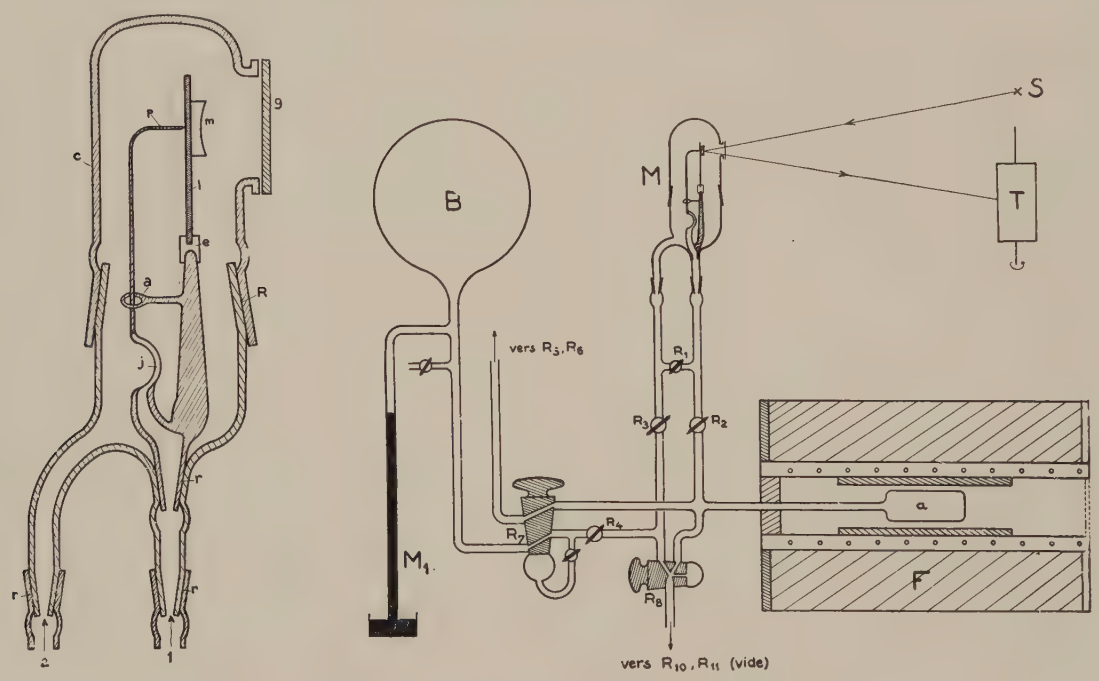


FIG. II, B, 1. — Schéma de l'appareil.

M : manomètre différentiel ; S : source lumineuse ; T : enregistreur photographique ; B : ballon d'air relié à l'espace compensateur ; M_1 : manomètre à Hg (pression de compensation) ; R (1 à 4, 7, 8) : robinets à vide ; *a* : réacteur en silice ; F : four électrique.

Schéma détaillé de M : *r*, R : rodages ; *c* : capuchon ; *g* : plaque à faces planes et parallèles ; *j* : manomètre BOURDON en verre ordinaire ; *a* : anneau de sécurité ; P : baguette de verre ; *e* : manchon en laiton ; *l* : lame de bronze au beryllium ; *m* : miroir concave.

Mode opératoire.

Le four est porté à une température T. R_7 est fermé ; on ouvre R_2, R_3, R_4, R_8 ; le vide est réalisé dans (*a*) et M à 10^{-4} mm Hg. R_1 est fermé. On ajuste la pression dans B_2 à la pression P_0 pour obtenir par détente dans (*a*) une pression P. La pression dans B est fixée à la pression de compensation P_1. On se place dans l'obscurité ; l'enregistreur est chargé et mis en rotation avec sa fente ouverte. On ferme R_8, puis on allume S, la base de temps, et immédiatement après R_7 est ouvert, la durée d'admission est d'environ 0,5 s. On enregiste les variations de pression pendant toute la durée de la réaction, puis on développe le papier photographique. En répétant toutes ces opérations pour des valeurs différentes des paramètres, on obtient des séries d'enregistrements qui permettent de mesurer les vitesses d'oxydation apparentes. De ces dernières, on déduit les vitesses vraies en faisant la correction d'espace mort. En effet,

il n'est pas possible d'éliminer l'espace constitué par le volume extérieur au four qui ne participe pas à la réaction. La variation de pression réelle Δp que l'on devrait observer est égale à :

$$\Delta p = \left(1 + \frac{V_0}{V}\frac{T}{T_0}\right)\Delta p_1$$

V_0, T_0 : volume et température de l'espace mort,
V, T : volume et température du réacteur,
Δp_1 : variation de pression observée ; elle est égale à $\frac{\Delta D}{k}$
ΔD : variation de déviation en millimètres lue sur l'enregistrement,
k : coefficient d'amplification du système manométrique pour une variation de pression de 1 mm Hg.
Dans ces conditions la vitesse vraie est égale à :

$$W = \frac{d\,(\Delta P)}{dt} = \left(1 + \frac{V_0}{V}\frac{T}{T_0}\right)\frac{d\,(\Delta p_1)}{dt}\,\frac{\text{mm Hg}}{sc}$$

avec

$$\frac{d\,(\Delta p_1)}{dt} = \frac{1}{k}\,\frac{d\,(\Delta D)}{dt}$$

Dans nos expériences on a :

$$V_0 = 65\ \text{cm}^3\ ;\ V = 80\ \text{cm}^3\ ;\ T_0 = 300^\circ\ \text{K}\ ;\ k = 3{,}00 \quad \text{ou} \quad k = 3{,}66.$$

Nous utiliserons ulterieurement uniquement les vitesses apparentes $W_1 = \frac{d\,(\Delta p_1)}{dt}$ car elles ne diffèrent des vitesses vraies que par un coefficient qui reste pratiquement constant dans les conditions où nous avons comparé les vitesses entre elles. Les conclusions que nous dégagerons seront donc valables pour les vitesses corrigées ; en tout cas, il est très facile de passer des unes aux autres.

II, C. Préparation de l'hexane normal.

L'hexane normal existe dans les pétroles qui sont des mélanges complexes de carbures, il est difficile d'en extraire par fractionnement le carbure à l'état pur. Les procédés chimiques permettent d'atteindre plus facilement ce but, ils peuvent se classer en trois groupes :

1. Méthodes basées sur la modification de composés ayant même structure que l'hexane. Dans ce cas, l'opération consiste en une hydrogénation ou une réduction. L'hexène peut être hydrogéné en phase gazeuse (192) ou liquide (111, 244, 249). La réduction des dérivés halogénés de l'hexane et plus particulièrement de l'iodure d'hexyle se fait par des agents d'hydrogénation (68, 120, 127) ou à partir de la décomposition des organo-métalliques correspondants. Pour les composés oxygénés (aldéhydes et cétones) on utilise la méthode de Clemmensen, mais il est préférable de passer par l'intermédiaire des hydrazones et semi-carbazones, car le rendement est plus élevé (252).

2. Méthodes de condensation à partir des halogénures d'alcoyles et d'un métal alcalin, surtout les dérivés bromés et iodés (145, 197) ou par électrolyse des sels alcalins de l'acide butyrique normal (72).

3. La méthode de dégradation par décomposition de l'acide oenanthylique en présence d'alcali (186).

Toutes ces préparations de l'hexane sont laborieuses et plusieurs réactions chimiques sont nécessaires pour aboutir. Nous avons utilisé la méthode d'hydrogénation catalytique de l'hexène (139).

Appareil.

Nous sommes partis d'alcool hexylique normal (densité à 15° = 0,824, P. Eb. 157° sous 760 mm Hg) que nous avons deshydraté sur $ZnCl_2$, refondu au moment de l'emploi. L'opération se fait dans un

appareil à reflux, avec un rendement de 55 % du rendement théorique, après purification avec NaOH à 36° Bé. L'hexène est hydrogéné sur du nickel, provenant d'oxyde réduit à 300° par un courant lent d'hydrogène. L'oxyde est préparé par grillage du nitrate. Le schéma de l'appareil d'hydrogénation est représenté sur la figure II, C, 1. L'hydrogène provient d'une bouteille de gaz comprimé ; il est purifié par lavage à NaOH à 36° Bé (laveur L_1) et à SO_4H_2 à 66° Bé (L_2). On le fait barboter dans un ballon B_1 qui contient le carbure éthylénique maintenu à la température désirée par chauffage électrique. Le mélange hydrogéne-carbure est dirigé sur Ni réparti dans quatre tubes de un mètre, montés en double S dans un four tubulaire F. Des thermomètres sont placés dans chaque extrémité des tubes ; la température est fixée vers 160° à l'aide d'un rhéostat. La condensation des produits traités se fait dans les récipients R_1, R_2 réfrigérés par de la neige carbonique. Le robinet R permet de remettre en œuvre le produit incomplètement hydrogéné. Le rendement de cette opération est de 75 % de l'hexène traité, soit 40 % de l'alcool initial.

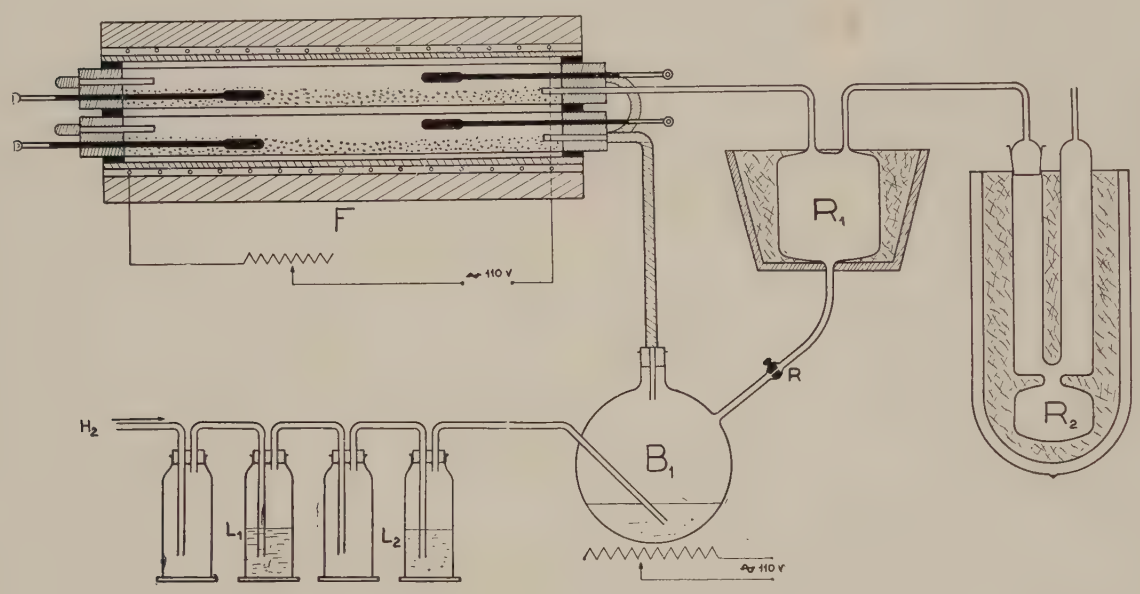


Fig. II, C, 1. — Appareil d'hydrogénation.
L_1 : laveur à NaOH ; L_2 : laveur à SO_4H_2 ; B_1 : ballon à hexène ; F : four électrique + catalyseur (Ni) ; R_1, R_2 : condenseurs ; R : robinet.

Nous n'avons traité par la méthode précédente que la moitié de l'hexène. L'autre fraction a été hydrogénée en phase liquide avec du noir de platine (244) préparé par réduction d'une solution de $PtCl_6H_2$ par le formol en milieu alcalin. L'hydrogénation se fait à la température ordinaire en agitant le mélange de carbure éthylénique et de catalyseur en atmosphère d'hydrogène à la pression atmosphérique. Le rendement est légèrement supérieur à celui obtenu avec le Ni à condition d'avoir un noir de platine très actif.

L'hexane obtenu est purifié de la façon suivante :

1. Fractionnement permettant de séparer, dans un intervalle restreint de température, une forte proportion du carbure saturé. La fraction de tête éliminée contient un mélange azéotropique riche en hexane ; elle est soumise à une nouvelle hydrogénation, tandis que la fraction de queue est rejetée.

2. Traitement à SO_4H_2 concentré, à froid, jusqu'au moment, où après un contact de quelques heures, la couche inférieure acide ne présente plus de coloration. Décantation.

3. Agitation avec un mélange sulfo-nitrique, en refroidissant. Décantation.
4. Dissolution des produits nitrés ainsi formés par agitation avec $SO_4 H_2$ concentré. Décantation.
5. Lavage à plusieurs eaux. Décantations.
6. Traitement au brome à froid.
7. Absorption de l'excès de brome par la soude caustique diluée et décantation.
8. Lavage à plusieurs eaux et décantations.
9. Séchage et distillation sur du sodium.

Après toutes ces opérations, on obtient un rendement de 25 % du rendement théorique pour la quantité d'alcool hexylique initiale.

L'hexane ainsi préparé a les caractéristiques physiques suivantes :

Température d'ébullition sous 760 mm Hg : 68,9°C.

Densité à 20° C : 0,6582.

Indice de réfraction à 20° C pour :

λ Å	:	5890	5780	5460	4360	4050
$n_{20°}$	:	1,3752	1,3756	1,3767	1,3834	1,3864

Ces valeurs sont en bon accord avec celles données dans les tables des constantes physiques pour l'hexane normal.

III. Étude des températures d'inflammation.

III, A. Diagrammes d'inflammation des mélanges hexane-air.

Les diagrammes (température, pression) ont été déterminés pour différentes concentrations (81, 114, 220, 234). Ils se divisent en deux groupes de régions, caractérisés par deux types d'oxydation. Le premier est l'oxydation à basse température au-dessous d'une limite qui varie entre 400° et 450° C ; il comprend le domaine des flammes froides et des luminescences correspondantes (régions I, IV). Les phénomènes sont peu lumineux et ne peuvent être observés que dans l'obscurité totale ; néanmoins à partir de 400° C le four commence à devenir lumineux et les mesures deviennent alors d'autant plus difficiles que la température s'élève ; elles perdent également de leur précision. Les flammes froides ont une vitesse de propagation très faible (5 à 10 cm/s) et sont bleuâtres. Le second groupe est constitué par l'oxydation à haute température (supérieure à 450° C) à laquelle correspondent les zones de luminescence, de flamme normale et de flamme de l'oxyde de carbone (régions V, II, VII). Dans l'inflammation normale, les flammes ont une vitesse de propagation relativement grande (0,5 à 1 m/s) ; elles sont très lumineuses, leur teinte est variable suivant la concentration en hexane. Le domaine VII n'existe que pour les mélanges ayant une concentration voisine ou inférieure à celle du mélange stoechiométrique (2,16 %), les flammes sont bleues, leur vitesse de propagation est du même ordre que celle des flammes normales, mais ces dernières ont une luminosité beaucoup plus grande. Dans cette zone, les retards d'inflammation sont toujours considérables et peuvent atteindre une heure aux basses pressions et hautes températures. Ce domaine est dû à une réaction secondaire qui n'est autre que l'inflammation de l'oxyde de carbone produit au cours de l'oxydation lente de l'hydrocarbure.

Pour les mélanges à concentration supérieure à 2 %, les deux groupes de régions (I, IV) et (V, II) se superposent entre 400°-500° C pour donner les domaines III et VI ; le premier résulte de la superposition de I et II et le second de I et V. Les figures (III, A, 1 à 7) représentent les résultats obtenus pour les mélanges à : 4,6 ; 6 ; 7 ; 3 ; 2 ; 1,5 et 1 % d'hexane.

1. Mélange à 4,6 °/₀ (fig. III, A, 1).

Le diagramme se compose de quatre courbes. La courbe ABCDEFG délimite le domaine des flammes froides situé au-dessus de cette courbe. Entre celle-ci et la courbe *abcdefg* se trouve une zone de luminescence. Au-dessus de HFKL, on a l'inflammation normale et entre cette courbe et *h*MK une zone de luminescence. Les courbes relatives aux flammes froides et aux luminescences correspondantes présentent deux minimums en B et D et *b* et *d* et un maximum en C et *c*.

Pour tous les mélanges, quelle que soit la teneur en hexane, on retrouve les courbes précédentes, mais elles se décalent les unes par rapport aux autres de telle façon que, dans certains cas, on a des zones communes. Les courbes précédentes délimitent les zones suivantes :

Zone I (ABCDE *h*). — Cette zone est comprise entre 280° et 440° C et au-dessus de 130 mm. On observe des flammes froides. Les coordonnées des minimums et du maximum sont les suivantes : B 315° C, 150 mm ; D 345° C, 130 mm ; C 325° C, 220 mm. Les flammes sont lumineuses

sur la partie AB, mais la luminosité diminue lorsque la température croît. Les retards décroissent régulièrement lorsque la température croît ; les valeurs aux points suivants sont :

	A	B	C	D	E
retard (s)	50	13	3,5	3	0,5

Zone IV. — C'est la région des luminescences dues aux flammes froides. Son étendue augmente lorsque la température croît et les retards augmentent lorsque la pression diminue. A la limite flamme froide-luminescence, le retard ne présente pas de discontinuité. L'intensité lumineuse est faible.

Zones II et V. — La zone II est située à droite de GFKL ; les coordonnées de F et L sont les suivantes : F 480° C, 500 mm ; L 700° C, 120 mm. C'est la zone des flammes normales ; elles ont une grande intensité lumineuse et sont violentes, mais moins que pour 2 %.

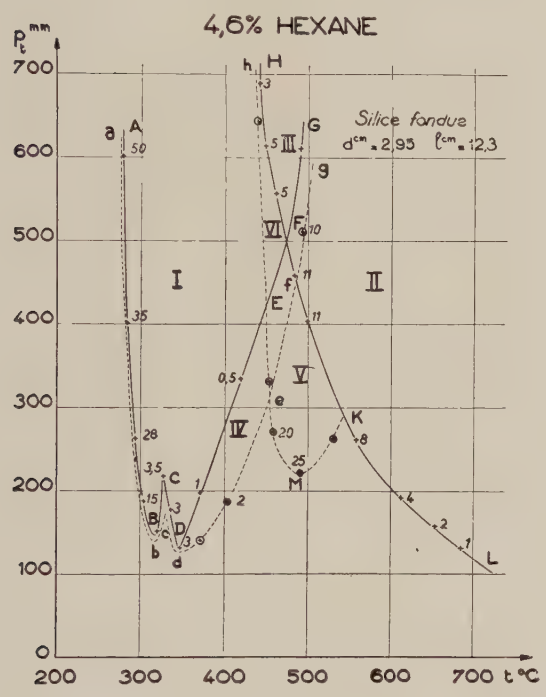


Fig. III, A, 1.

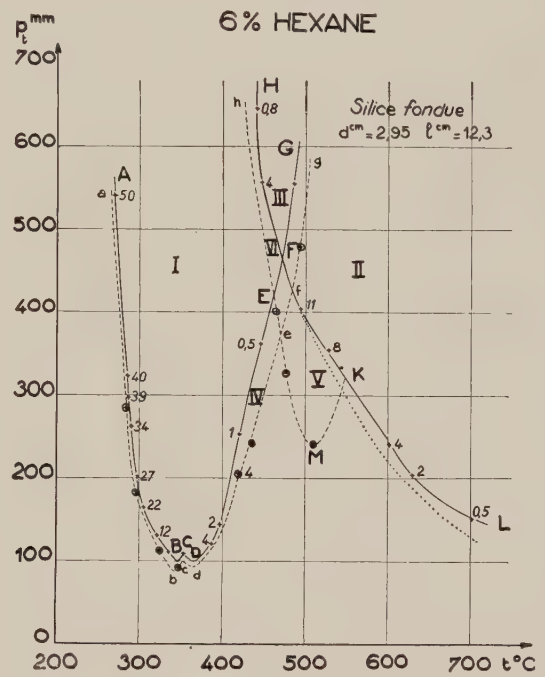


Fig. III, A, 2.

Entre K et L, il n'y a pas de luminescence visible au-dessous de la courbe, mais elle apparaît au-dessus de K jusqu'en F ; elle correspond à la zone V. Dans celle-ci, la lumière émise est bleue et les retards maximums observés sont d'environ 30 s. Entre K et L, la luminescence n'est plus visible, car l'intérieur du four devient trop lumineux.

Zones III et VI. — La zone III est comprise entre les températures de 440° et 500° C et les pressions supérieures à 500 mm. On observe une flamme froide bleuâtre (retard inférieur à 0,2 s), suivie 4 à 5 s après d'une flamme normale.

Dans la zone VI, c'est-à-dire au-dessous de HF, il subsiste une flamme froide (retard inférieur à 0,2 s), suivie 5 à 6 s après par la luminescence de flamme normale.

Les flammes normales sont bleues lorsque l'on est loin de la limite d'inflammation, mais, lorsqu'on s'en rapproche, elles ont des couleurs variables : entre 540° et 600° C, elles sont jaunes bordées de violet ; puis, au-delà de 600° C, elles deviennent jaunes bordées de vert, certaines sont même complètement vertes.

Les retards à l'inflammation normale passent par un maximum de 12 s entre 500° et 520° C. A 440° C le retard est de 3 s et, à 700° C, il n'est plus que d'une seconde.

2. Mélange à 6 °/₀ (fig. III, A, 2).

Les zones sont analogues à celles du mélange à 4,6 %.

Zone I. — Comprise entre les températures de 275° et 460° C et des pressions supérieures à 100 mm. On peut faire les mêmes remarques que pour le mélange à 4,6 %, mais les deux minimums et le maximum sont moins accusés. Leurs coordonnées sont les suivantes : B (348° C, 100 mm.) ; D (370° C, 100 mm) ; C (354° C, 110 mm). Les retards pour quelques points caractéristiques sont :

	A	B	C	D	E
retard (s)	52	7	6	5	0,5

Cette zone a une étendue supérieure à celle de la zone correspondante du mélange à 4,6 %.

Zone IV. — L'étendue de cette zone est plus faible que pour 4,6 %. Les points *b*, *c*, *d*, sont à des pressions plus faibles (10 mm environ) et à des températures identiques à celles des points B, C, D de la zone I.

Zones II et V. — Elles sont moins étendues que pour 4,6 %. Les coordonnées des points caractéristiques sont :

F (470° C, 460 mm) ; L (700° C, 150 mm) ; K (550° C, 320 mm) ; M (510° C, 230 mm). Des vérifications ultérieures nous ont montré que la partie KL de la courbe n'est pas correcte. Les points expérimentaux devraient être à des pressions plus faibles. Les flammes à l'intérieur de II sont d'un jaune intense, mais, lorsque l'on se rapproche de la limite, elles deviennent mauves et sont peu lumineuses, et il est possible que la limite n'ait pas été atteinte au cours des observations. La courbe corrigée est représentée en pointillé sur la figure (III, A, 2) ; les coordonnées des points L et K sont : L (700° C, 125 mm) ; K (550° C, 300 mm). Les retards maxima dans la zone V sont de 25 s environ.

Zones III et VI. — La zone III est comprise entre 440° et 500° C et les pressions supérieures à 460 mm ; la zone VI entre 430° et 470° C et les pressions supérieures à 420 mm. Les flammes sont du même type que pour 4,6 %, mais l'étendue des zones est plus grande. Le retard des flammes froides est inférieur à 0,2 s ; pour les flammes normales, il est compris entre 1 et 7 s. Ces dernières sont mauves à la limite.

Le retard à l'inflammation normale passe par un maximum de 11 s entre 490° et 510° C. Sa valeur à 440° est de 1 s et à 700° de 0,5 s.

3. Mélange à 7 °/₀ (fig. III, A, 3).

On retrouve les mêmes zones que pour les mélanges précédents.

Zone I. — Elle est comprise entre les températures de 272° et 420° C et les pressions supérieures à 80 mm. Les minimums et le maximum sont moins accusés que pour le mélange à 4,6 %. Les coordonnées de ces points sont les suivantes : B (310° C, 120 mm) ; D (345° C, 80 mm) ; C (325° C, 125 mm).

Les retards aux points caractéristiques sont :

	A	B	C	D	E
retard (s)	55	15	13	7	0,3

Cette région est plus étendue que pour les mélanges précédents. La luminosité des flammes est plus faible que pour le mélange à 6 %.

Zone IV. — Mêmes observations que dans le cas de 6 %, mais l'étendue est plus faible.

Zones II et V. — Les points, F, L, K, M, caractéristiques de ces zones ont les coordonnées suivantes : F (470°, 430 mm) ; L (700°, 120 mm) ; K (530°, 280 mm) ; M (500°, 260 mm). La zone II est plus étendue que pour les mélanges précédents ; c'est l'inverse pour V. Dans cette dernière zone, les valeurs maxima des retards sont de 25 s environ.

Zone III et VI. — La première est localisée entre 420° et 500° C et au-dessus de 430 mm. La seconde est comprise entre 415° et 470° C et des pressions supérieures à 390 mm. La zone III est plus étendue que pour 6 % et 4,6 % ; c'est l'inverse pour VI. Le retard des flammes froides est inférieur à 0,2 s et celui de l'inflammation normale est compris entre 1 et 9 s.

Les flammes normales des zones II, III sont des déflagrations jaunes et violentes qui deviennent violettes et peu brutales en bordure (extension de cette dernière par rapport à 6 %) de la limite critique. L'intensité de ces flammes est plus faible que pour les mélanges précédents.

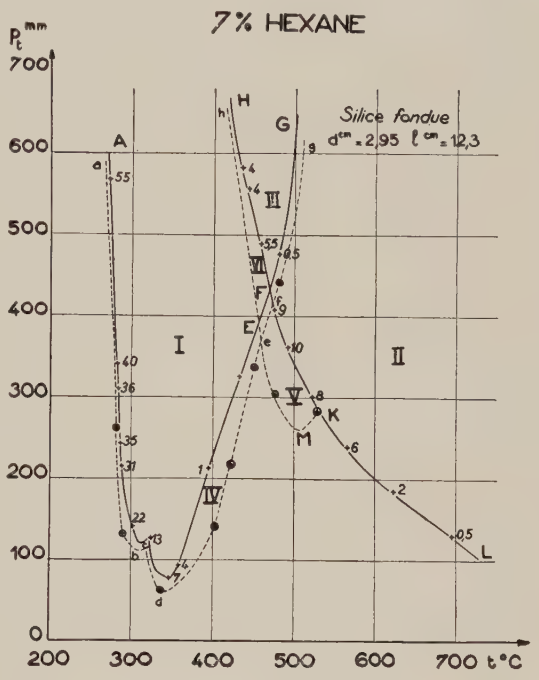


Fig. III, A, 3.

Le retard critique passe par un maximum de 11 s entre 490°-510° C. Le retard à 420° est de 3 s et à 700° il est égal à 0,5 s.

4. Mélange à 3 °/₀ (fig. III, A, 4).

Zone I. — Elle est limitée par les températures de 281° et 480° C et les pressions supérieures à 130 mm. Les minimums et le maximum ont pour coordonnées : B (325° C, 130 mm) ; D (355° C, 120 mm) ; C (335° C, 160 mm). Les retards sur la courbe des pressions critiques sont :

	A	B	C	D	E
retard (s)	28	9	4	3	0,5

Cette zone de flammes froides est moins étendue que pour les mélanges précédents.

Zone IV. — Cette région de luminescence a une étendue plus faible que pour le mélange à 4,6 %.

Zones II et V. — Les points caractéristiques ont les coordonnées suivantes : F (490° C, 590 mm) ;

L (700° C, 110 mm) ; K (535° C, 405 mm) ; M (530° C, 400 mm). Ces zones sont moins étendues que pour 4,6 %. La valeur maximum du retard dans V est de 15 s.

Zones III et VI. — Ces deux zones n'ont plus qu'une très faible étendue et sont localisées au-dessus de 600 mm et au voisinage de 490° C. Pour la zone III, aussi bien que pour la zone II, les flammes normales sont bleu clair. Pour les températures supérieures à 650° C, elles deviennent bleu vert. Le retard passe par un maximum de 11 s entre 520°-525° C. Le retard à 490° C est de 9 s et à 750° C de 0,5 s.

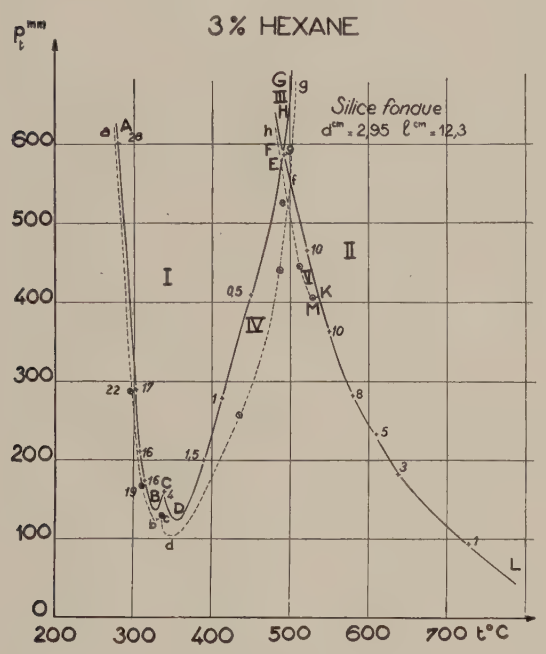


Fig. III, A, 4.

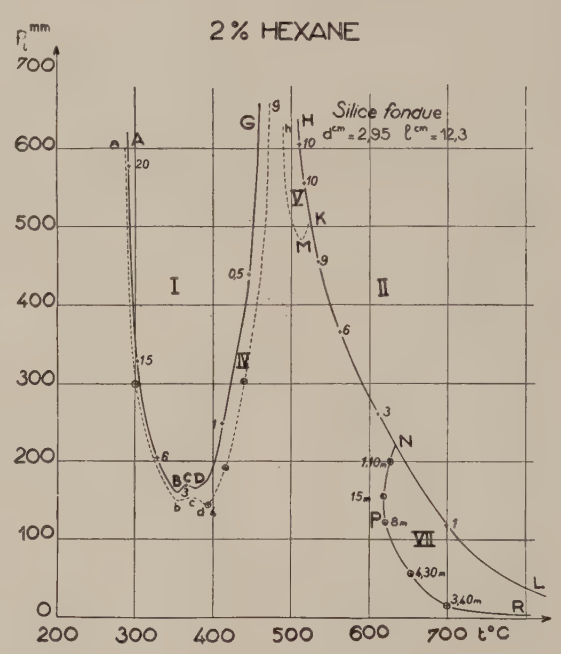


Fig. III, A, 5.

5. Mélange à 2 °/o (fig. III, A, 5).

Pour ce mélange et pour ceux ayant une concentration plus petite que 2 %, les courbes des flammes froides et des flammes normales ne se coupent plus et les zones de luminescence ne se superposent plus. En outre, il apparaît la zone VII des flammes de l'oxyde de carbone.

Zone I. — Elle est comprise entre les températures de 290° et 460° C et située au-dessus de la pression de 160 mm. Les deux minimums et le maximum sont peu accusés. Leurs coordonnées sont : B (350° C, 160 mm) ; D (380° C, 165 mm) ; C (360° C, 170 mm). Les retards aux points caractéristiques sont :

	A	B	C	D	G
retard (s)	20	4	3	1,5	0,2

Zone IV. — Cette zone de luminescence a une étendue plus faible que pour les mélanges ayant une concentration supérieure à 2 %.

Zones II et V. — La zone II est analogue à la même zone des mélanges précédents. La zone V de luminescence a une très faible étendue ; elle est définie par les points K (525° C, 510 mm) ; M (510° C, 480 mm). Les flammes normales sont beaucoup plus brillantes que pour tous les autres mélanges ;

elles sont bleu clair. Le retard critique le long de la courbe HKNL est maximum (11 s) vers 500°-510° C et décroît régulièrement lorsque la température augmente. Pour 500°, la pression critique est voisine de 700 mm, ce qui correspond à la pression maximum que nous pouvons atteindre avec notre appareil. Les zones III et VI sont situées à des pressions supérieures à 700 mm et par suite ne peuvent figurer sur notre diagramme.

Zone VII. — Elle est limitée par les courbes NL et NPR et elle se retrouve pour les mélanges dont la concentration est inférieure à 2 % à condition que la concentration ne soit pas trop petite. Lorsque l'on passe de la zone II à la zone VII, c'est-à-dire lorsque l'on franchit la courbe NL, il y a une discontinuité très nette du retard, de la vitesse de propagation et de la luminosité de la flamme. Dans la zone II, de N à L, les retards varient entre 2 et 1 s, tandis que pour des points très voisins, mais situés dans la zone VII, ces retards atteignent 10 s. Les flammes dans VII sont calmes et bleues. En N (630° C, 220 mm), on observe une flamme violente après un retard de 2 s ou une flamme calme après 15 s. La courbe NPR a une tangente parallèle à l'axe des pressions vers le point P (618° C, 150 mm). Les retards passent par un maximum de 15 mn au voisinage d'un point de coordonnées 619° C, 145 mm, très voisin de P.

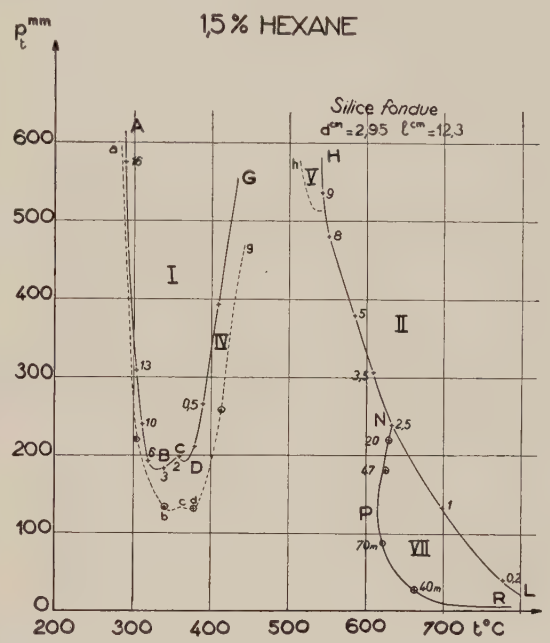


Fig. III, A, 6.

6. Mélange à 1,5 % (fig. III, A, 6).

On retrouve ici les mêmes zones que pour 2 %.

Zone I. — C'est la zone des flammes froides ; elle est comprise entre 292°-440° C et les pressions supérieures à 180 mm. Les coordonnées des points B, C, D, sont : B (340° C, 180 mm) ; D (365° C, 190 mm) ; C (360° C, 200 mm). Les retards aux points suivants sont :

	A	B	C	D
retard (s)	16	3	2	1

Zone IV. — Elle a une étendue plus grande que pour 2 %, surtout entre les points B, C, D et *b, c, d*.

Zones II et V. — La zone V a une étendue très faible. Le point K a pour coordonnées 540° C et 520 mm. Dans le domaine II, les flammes sont bleuâtres, brillantes mais un peu moins lumineuses que pour 2 %. Les retards décroissent régulièrement de 9 s pour le point H (550° C, 600 mm) jusqu'à 0,2 s vers 740° C. Pour les températures supérieures à 720° C et les pressions inférieures à 100 mm, la luminosité des flammes normales devient très faible.

Zone VII. — Cette zone est plus étendue que pour 2 %. Les coordonnées des points N et P sont les suivantes : N (634° C, 240 mm) ; P (614° C, 130 mm). En N, le retard de la flamme normale est de 2,5 s, celui de la flamme calme 11 s. Le retard maximum observé est de 70 mn pour 625° C, 85 mm. Sur la partie NP de la courbe, les retards sont moins grands que pour 2 %, mais ils sont au contraire plus grands entre P et R.

7. Mélange à 1 % (fig. III, A, 7).

Ce mélange se comporte comme celui à 1,5 % relativement aux zones I, IV et II. Les flammes froides sont très peu lumineuses. Les flammes normales ont une teinte bleue ; leur luminosité est

beaucoup plus faible que pour 1,5 %. Le retard sur la courbe HNL décroît régulièrement depuis le point H (550° C, 600 mm) où il est de 8 s jusqu'en L (620° C) où la luminosité est très faible.

Zone VII. — C'est la zone des flammes à grand retard ; elle est limitée par NPRL. Les coordonnées des points N et P sont : N (634° C, 250 mm) ; P (610° C, 120 mm). Les flammes sont analogues à celles de 2 % et 1,5 %. En N, le retard de la flamme normale est de 2,6 s, celui de la flamme calme de 6 s. Le maximum de retard observé est de 90 mn pour 615° C et 80 mm. Entre N et P, les retards sont moins grands que pour 1,5 %, mais ils sont plus grands entre P et R. Enfin l'étendue de cette zone est comparable à celle de 1,5 %.

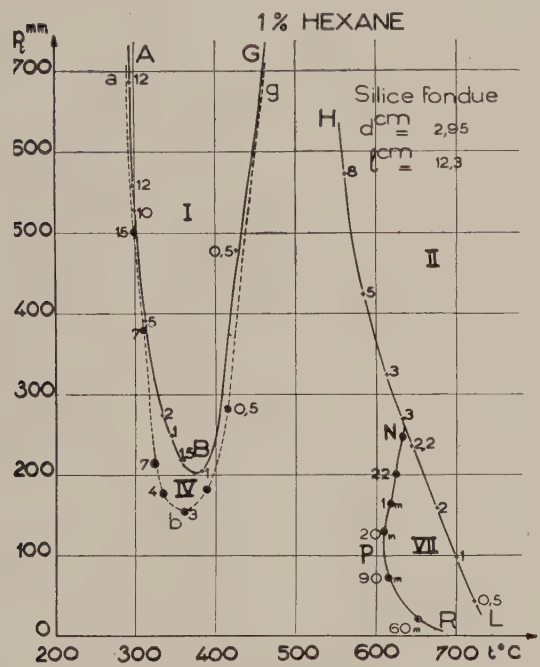


Fig. III, A, 7.

8. Allure et luminosité des flammes.

Dans nos expériences, la flamme prend naissance dans la partie du réacteur située au voisinage du tube d'admission (c'est dans cette région que la température est la plus élevée) et elle se propage vers le fond du réacteur. Le front de la flamme a une surface non symétrique convexe (sens de la propagation) voisine d'une portion d'ellipsoïde dont aucun axe ne coïncide avec l'axe horizontal du réacteur ; l'extrémité antérieure de la flamme est située au-dessus de ce dernier. Dans certains cas (vers les limites critiques), la flamme a une section inférieure à celle du réacteur.

Les flammes normales des mélanges pauvres sont bleuâtres et très brillantes, leur spectre d'émission contient principalement des bandes de OH (3064 Å) et CH (4317 et 3888 Å). Pour les mélanges riches, les spectres d'émission des flammes normales (130, 183) donnent en plus des bandes de OH et CH des bandes de C_2 (4382, 4737, 5165, 5635, 6191 Å). Par suite, lorsque la concentration de l'hydrocarbure croît à partir du mélange stoechiométrique, les flammes passent par les teintes bleu clair, bleu vert, vert, vert jaune, orangé et jaune et elles correspondent aux bandes de C_2. Pour les hautes concentrations, le front de flamme est toujours bleu et la partie postérieure est jaune (cette dernière disparaît lorsque l'on s'approche de la limite critique).

Pour les flammes froides, le spectre d'émission est identique à celui de la fluorescence de la formaldéhyde (65) et le nombre de quanta de lumière émis correspond à une fraction très faible du nombre de molécules d'hydrocarbure qui réagissent (232). L'énergie d'excitation de la formaldéhyde est au moins égale à 77 kcal. Dans ces conditions, la formaldéhyde excitée ne peut pas se former dans une réaction normale en chaîne, mais elle résulte d'une réaction entre deux radicaux libres, ce qui rend compte de la faible proportion de quanta émis (246).

9. Théories de l'inflammation.

Les diagrammes ci-dessus localisent les différentes zones d'inflammation sans donner de renseignements sur la nature même des explosions. Au-dessous de la température critique, la vitesse de la réaction est faible, mais, lorsque l'on atteint la température d'inflammation, la vitesse croît progressivement pour devenir très grande au moment de l'explosion. La courbe des pressions et températures critiques définit le lieu de transition entre les deux types de vitesses et son équation peut

être obtenue de deux façons différentes, soit que l'on applique la théorie thermique (9, 184, 204, 231, 243), soit que l'on utilise la théorie des chaînes (199 *a*).

Dans la première théorie, on suppose que, sous certaines conditions de température, de pression et de transfert de chaleur, la chaleur dégagée par la réaction ne peut pas entièrement se dissiper par conduction ; par suite, elle produit un auto-échauffement du mélange gazeux, d'où une auto-accélération de la réaction qui conduit à l'explosion. Pour une réaction chimique de vitesse W, l'équation de Fourier pour la conductibilité thermique en régime stationnaire prend la forme : $-\lambda . \Delta T = Q.W$. ($\Delta$ laplacien) et permet de déterminer la distribution de la température à l'intérieur du réacteur (38, 75). Les valeurs des paramètres pour lesquelles une telle solution devient impossible donnent la condition d'inflammation, c'est-à-dire la courbe critique. On trouve la relation suivante :

$$\frac{Q}{\lambda} \cdot \frac{E}{R . T^2} . d^2 . Z . \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = C^{te} \qquad [I]$$

T : température d'inflammation ; Q : chaleur de réaction ; λ : conductibilité thermique ; d : diamètre du récipient ; Z : nombre de collisions ; E : énergie d'activation.

La vitesse de réaction est représentée par la loi d'Arrhénius :

$W = Z . \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$, avec $Z = kP^n$; P : pression du mélange (combustible + comburant) ; n : ordre de la réaction.

Dans la seconde théorie, si le coefficient effectif de ramification φ est positif, on a une réaction auto-accélérée, non pas comme conséquence du fait que de la chaleur est libérée mais grâce à la ramification des chaînes. Si, par un artifice quelconque (par exemple en ajoutant une grande quantité de gaz inerte), on maintient la température constante en absorbant rapidement la chaleur dégagée par la réaction, on obtient une réaction auto-accélérée isothermique du type explosion en chaîne pure. Dans ce cas, la courbe critique est définie par $\varphi = 0$, c'est-à-dire que la longueur de la chaîne $\nu = 1/\varphi \, \Delta\tau$ est infinie. On a la relation :

$$\Delta\tau . \varphi = \delta - \beta - \frac{1}{\nu_1} = 0 \qquad \text{ou} \qquad \delta - \beta = \frac{1}{\nu_1} \qquad [II]$$

δ : probabilité de ramification ; β : probabilité de rupture en phase gazeuse de la chaîne non ramifiée ; ν_1 : longueur de la chaîne non ramifiée avec rupture sur les parois ; $\Delta\tau$: temps moyen nécessaire au développement d'un maillon. Si d est le diamètre du réacteur, P la pression du mélange combustible + comburant, q le nombre moyen de collisions du centre actif pour réagir, λ_0 le libre parcours moyen du centre actif sous la pression unité, on trouve que :

$$\nu_1 = K \frac{d^2 . P^2}{q . \lambda_0^2} ,$$

K étant une constante ayant la même valeur pour des réacteurs de même forme. $1/q$ est la probabilité de réaction du centre pour chaque collision et $1/\nu_1$ représente la probabilité de rupture sur les parois de la chaîne non ramifiée. δ, β et q sont des fonctions de la pression et de la température de la forme :

$$\delta = a_1 . P^{n_1} . \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) ; \beta = a_2 . P^{n_2} . \exp\left(+\frac{E_2}{RT}\right)$$

$$q = a_3 . P^{n_3} . \exp\left(+\frac{E_3}{RT}\right) \text{ avec } E_1 \gg \text{à } E_2 \text{ et } E_3$$

Si l'on porte ces différentes valeurs dans l'équation [II], il vient :

$$d^2 . P^n . \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) . \left[1 - \frac{a_2}{a_1} P^{(n_2 - n_1)} . \exp\left(\frac{E_1 + E_2}{RT}\right)\right] = C^{te}$$

On pose $E = E_1 + E_3$ (énergie d'activation apparente)

$$n = 2 + n_1 - n_3$$

Les variations de l'expression entre crochets sont négligeables devant l'autre facteur. On obtient finalement :

$$d^2 P^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = C^{te} \qquad [III]$$

En général β et $1/\nu_1$ ne sont jamais du même ordre de grandeur ; par suite, ou l'on a $\delta = \beta$ dans le cas où la rupture des chaînes se fait dans la phase gazeuse, ou $\delta = \frac{1}{\nu_1}$ si la rupture se fait sur les parois. Dans tous les cas, la relation pour un réacteur donné est de la forme :

$$P^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = C^{te} \qquad [IV]$$

Ce qui précède s'applique au début de la réaction lorsque les conditions initiales sont légèrement perturbées, mais, dès l'instant où ces dernières sont profondément modifiées, on doit en tenir compte dans l'équation différentielle donnant la vitesse de réaction. Si la concentration des centres actifs croît avec le temps et devient considérable, on observe une recombinaison des centres (atomes, radicaux) entre eux, d'où l'introduction dans l'équation différentielle du coefficient de rupture quadratique. Dans ces conditions, si $\varphi \geqslant 0$, la concentration des centres actifs croît au début de la réaction, puis tend vers une valeur limite dans des conditions isothermiques. Bien que la vitesse de réaction atteigne des valeurs très élevées, il n'y a dans ce cas jamais explosion.

En général, les réactions explosives sont très complexes et elles ne font pas intervenir des lois cinétiques simples qui permettraient de montrer que l'on a affaire à des chaînes. On rencontre fréquemment des explosions en chaînes pures (première et deuxième limite, flamme froide), mais il est beaucoup plus rare de trouver des explosions thermiques ; les quelques exemples que l'on avait cru pouvoir grouper dans cette catégorie n'ont pu résister à des études approfondies (91). Dans certains systèmes en réaction, on a pu mettre en évidence des effets thermiques au début de la réaction lente ou de l'inflammation et, d'autre part, l'existence de réactions en chaînes qui sont, dans des conditions isothermiques, incapables d'avoir des vitesses accélérées indéfinies, mais qui, néanmoins, explosent, imposent que l'on tienne compte des effets d'auto-échauffement. Il faut donc les introduire dans la condition d'explosion et nous avons affaire ici à des explosions en chaîne-thermique (50). Ce type n'est autre qu'une combinaison des deux qui précèdent ; c'est cette catégorie qui groupe la majorité des explosions usuelles. La condition d'explosion sera une relation entre les propriétés thermiques du système et les différents facteurs qui définissent la chaîne, ceux-ci étant les mêmes que ceux qui déterminent la limite lorsque la température reste constante. Les valeurs critiques de ces derniers seront d'autant plus grandes que la chaleur spécifique et la conductibilité thermique sont plus grandes. Si $\varphi \geqslant 0$, la vitesse de réaction est auto-accélérée, mais le développement lent de la chaîne conduit à la dégénérescence de l'explosion. Au fur et à mesure que φ devient plus grand, l'auto-accélération augmente, puis, pour une certaine valeur critique φ_k, la vitesse de réaction atteint la valeur critique W_k, pour laquelle la chaleur dégagée par la réaction n'est plus compensée par les pertes extérieures ; l'équilibre thermique est rompu et l'explosion dégénérée se transforme en une

explosion thermique. Ainsi, l'explosion ne peut prendre naissance que si deux conditions sont réalisées : l'une $\varphi \geqslant 0$ est relative à la chaîne et l'autre $W \geqslant W_k$ est la condition thermique. Cette dernière dépend des conditions de transfert de la chaleur de réaction et du type de réaction ; il est difficile de mettre cette condition sous forme d'une équation rigoureuse ; on se borne en général à écrire l'inégalité $W \geqslant W_k$ et il suffit que la vitesse maximum de la réaction soit égale à cette valeur critique. La courbe critique est donc définie par l'équation : $W_{max} = W_k$. La vitesse maximum est égale à : $k_1 (p_\infty \cdot \varphi)$; p_∞ étant la quantité totale de substance initiale qui a réagi et qui est proportionnelle à la pression initiale. Or φ est une fonction de la pression et de la température de la forme :

$$\varphi = k P^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

L'équation de la courbe limite devient donc :

$$P^{n+1} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = C^{te} \qquad [V]$$

Dans la plupart des relations cinétiques, c'est la densité $\left(\frac{P}{T}\right)$ du gaz qui intervient plutôt que la pression ; il est bien évident que pour avoir les équations correspondantes, il suffit de substituer dans [III], [IV], [V] la densité à la pression. Dans les trois cas envisagés, on arrive à des relations de même forme [I, IV, V] qui sont une conséquence de la distribution de l'énergie suivant la loi de Maxwell-Boltzmann. L'équation peut se mettre sous deux formes pratiquement équivalentes :

$$\log P = \frac{A}{T} + B \qquad \text{ou} \qquad \log \frac{P}{T} = \frac{A}{T} + B \qquad \begin{matrix}[VI]\\[VII]\end{matrix}$$

avec $$A = \frac{E \log e}{nR} \text{ (coefficient apparent de température)}$$

A est indépendant du réacteur et de la composition du mélange gazeux. B est une fonction de la composition du mélange, de la nature et des dimensions du réacteur. n représente l'ordre apparent de la réaction globale et dépend des conditions initiales. Les trois équations qui dérivent de I, IV et V sont identiques et il n'est pas possible de les différencier en utilisant n, ce qui ne permet pas de déterminer la nature de l'inflammation. Le coefficient de température $\left(\frac{E}{R}\right)$ peut être calculé à partir de A si n est connu. En coordonnées $\left(\log P, \frac{1}{T}\right)$, $\left(\log \frac{P}{T}, \frac{1}{T}\right)$, les formules VI et VII représentent des droites. Du point de vue théorique, la formule VII est plus rigoureuse que VI, mais cette dernière est la plus employée dans la pratique.

10. Coefficient de température (fig. III, A, 8, 9, 10).

Les formules précédentes ont été appliquées aux mélanges hexane-air. Les figures (III, A, 8, 9, 10) donnent les courbes obtenues avec la formule VI. Les courbes analogues relatives à l'équation VII ne sont pas représentées ici. On constate que les points expérimentaux ne se placent pas sur des droites comme le voudrait la théorie. Chaque fois qu'il nous a été possible d'assimiler une portion de courbe à une droite, nous avons calculé les valeurs de A et B. Ces dernières sont données dans le tableau III, A, 1, avec les pressions mesurées en cm Hg. Pour les flammes froides, les valeurs de A sont identiques, que l'on utilise la formule VI ou VII, car la température critique de la limite inférieure est sensi-

blement constante. Lorsque la concentration varie, A est constant au voisinage du mélange stoechiométrique et a pour valeur moyenne 6 600.

Pour les flammes normales, le coefficient apparent de température déterminé avec VII est toujours supérieur à celui de VI, mais ils augmentent de la même façon lorsque la concentration diminue [à 6 % pour les flammes normales, les expériences sont défectueuses (voir le diagramme d'inflammation) et conduisent à des valeurs inférieures à celles de 7 %]. Dans ce cas, A n'est pas une constante, il en est de même du rapport $\frac{E}{n}$. Rien à priori ne nous permet de dire que l'un des deux facteurs reste constant. Seule, l'étude ultérieure des retards à l'inflammation nous permettra de déterminer séparément E et n ; nous constaterons que E reste pratiquement constant dans des zones restreintes d'inflammation, il n'en est pas de même de l'ordre apparent des réactions préflamme. L'étude de ces dernières montre que les propriétés détonantes des combustibles dans les moteurs à explosion sont directement reliées au coefficient A et l'on a songé à utiliser cette relation pour classer du point de vue pratique les divers combustibles (230). Cette façon d'opérer permettrait de relier le taux de compression critique aux constantes cinétiques des réactions préflamme, tandis que la méthode actuelle est purement empirique et est basée sur la détermination de l'indice d'octane. Les températures d'inflammation des mélanges d'hydrocarbures paraffiniques (du méthane jusqu'au pentane) avec l'oxygène (253) pour des pressions inférieures à 300 mm Hg et des températures inférieures à 650° C montrent que A est d'autant plus élevé que la masse moléculaire de l'hydrocarbure est faible (A = 7 000 pour le méthane et 2 200 pour le pentane) et, par suite, moins il a tendance à détoner. D'un autre côté, les résultats obtenus (175) avec des mélanges d'hydrocarbures et d'oxygène (octane, heptane, isooctane, cyclohexane) entre 560°-650° C et pour des pressions comprises entre 80-300 mm Hg, montrent qu'en coordonnées $\left(\log \frac{P}{T}, \frac{1}{T}\right)$, on a bien des droites, mais que les valeurs de A pour l'heptane et l'isooctane (2,2,4 méthylpentane) sont identiques. Or ces deux carbures se comportent d'une façon très différente du point de vue détonant dans un moteur à combustion interne. Nous venons

TABLEAU III, A, 1.

FORMULE	CONCENTRATION %	FLAMME FROIDE		FLAMME NORMALE	
		A	B	A	B
VI	7	7860	— 12,7	1700	— 0,6
VII		7860	— 15,4	2050	— 4,–
VI	6	5750	— 8,8	1590	— 0,4
VII		5750	— 7,5	1920	— 3,8
VI	4,6	6625	— 10,3	2030	— 1,–
VII		6625	— 13,–	2340	— 4,3
VI	3	6490	— 9,9	2400	— 1,4
VII		6490	— 12,6	2790	— 4,8
VI	2	6450	— 9,7	2550	— 1,5
VII		6450	— 12,4	2775	— 4,7
VI	1,5	6450	— 9,7	2830	— 1,7
VII		6450	— 12,4	2965	— 4,8
VI	1	4050	— 5,3	3570	— 2,5
VII		4050	— 8,1	4020	— 6,–

de voir que, pour un même carbure, A peut prendre des valeurs très différentes suivant les conditions expérimentales. Il ne faut donc pas s'étonner que le choix de A, pour caractériser un combustible, conduise à une classification incohérente. Néanmoins, la détermination de A présente tout de même un intérêt pratique, car si n est connu, on peut en déduire le coefficient de température $\left(\frac{E}{R}\right)$ qui lui permet de classer les combustibles. En effet, si l'on suppose que, dans un moteur, la compression est

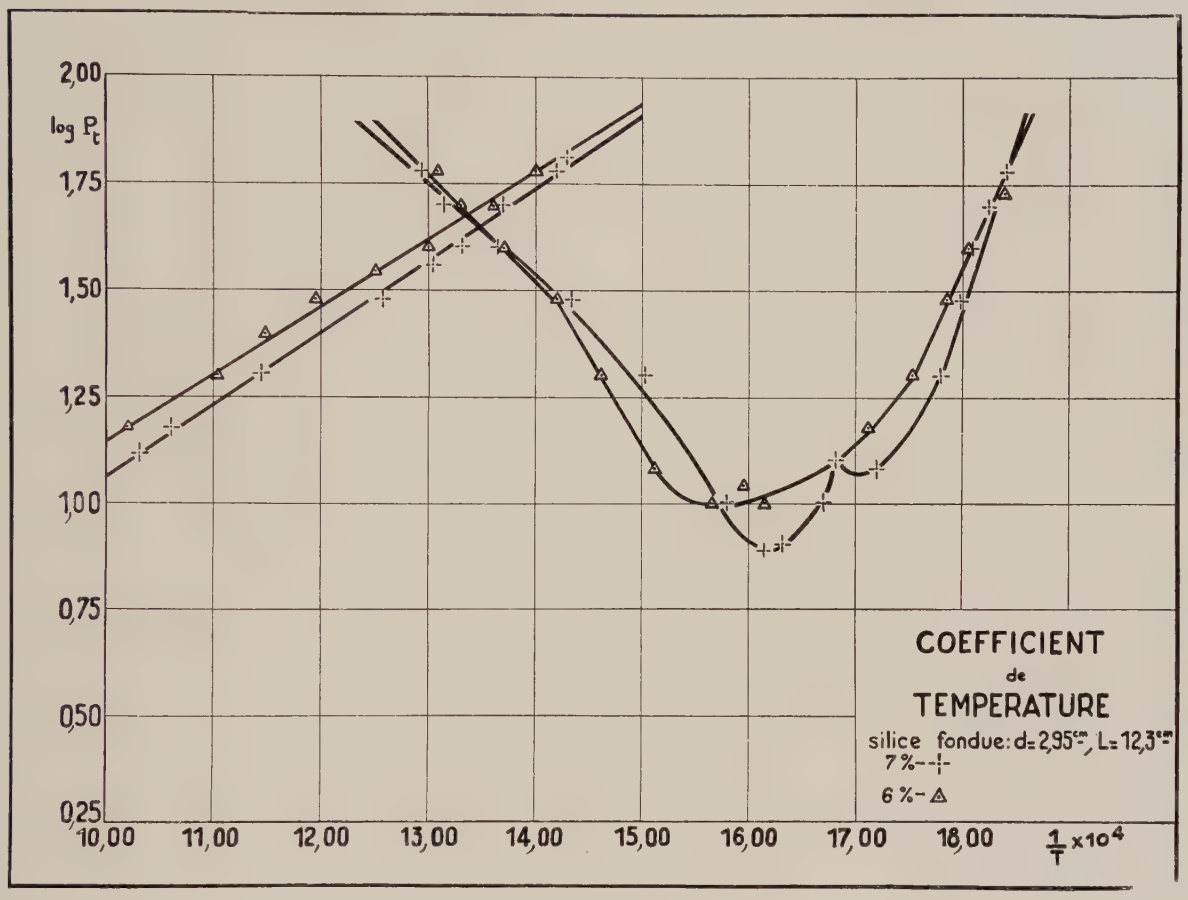


Fig. III, A, 8.

adiabatique et que la vitesse de réaction est uniquement fonction de la température, on montre (212) que la relation qui relie le taux de compression critique C_{cr} au coefficient $\left(\frac{E}{R}\right)$ est :

$$\frac{E}{R}\left(1 - C_{cr}^{-0,32}\right) = K$$

K est indépendant du combustible et reste constant pour un moteur donné, utilisé toujours dans les mêmes conditions ; il est déterminé par un étalonnage préalable. L'équation précédente permet de calculer C_{cr} si $\frac{E}{R}$ est mesuré dans le domaine (pression, température) qui correspond au fonction-

nement du moteur. Les valeurs expérimentales et calculées du taux de compression sont en bon accord et il semble que nous ayons là un moyen pratique de classer les combustibles du point de vue de la détonation, basé sur l'étude des réactions préflamme. L'énergie d'activation apparente E est relative à l'ensemble du processus d'oxydation ; il ne faut pas la confondre avec celle d'une réaction élémentaire.

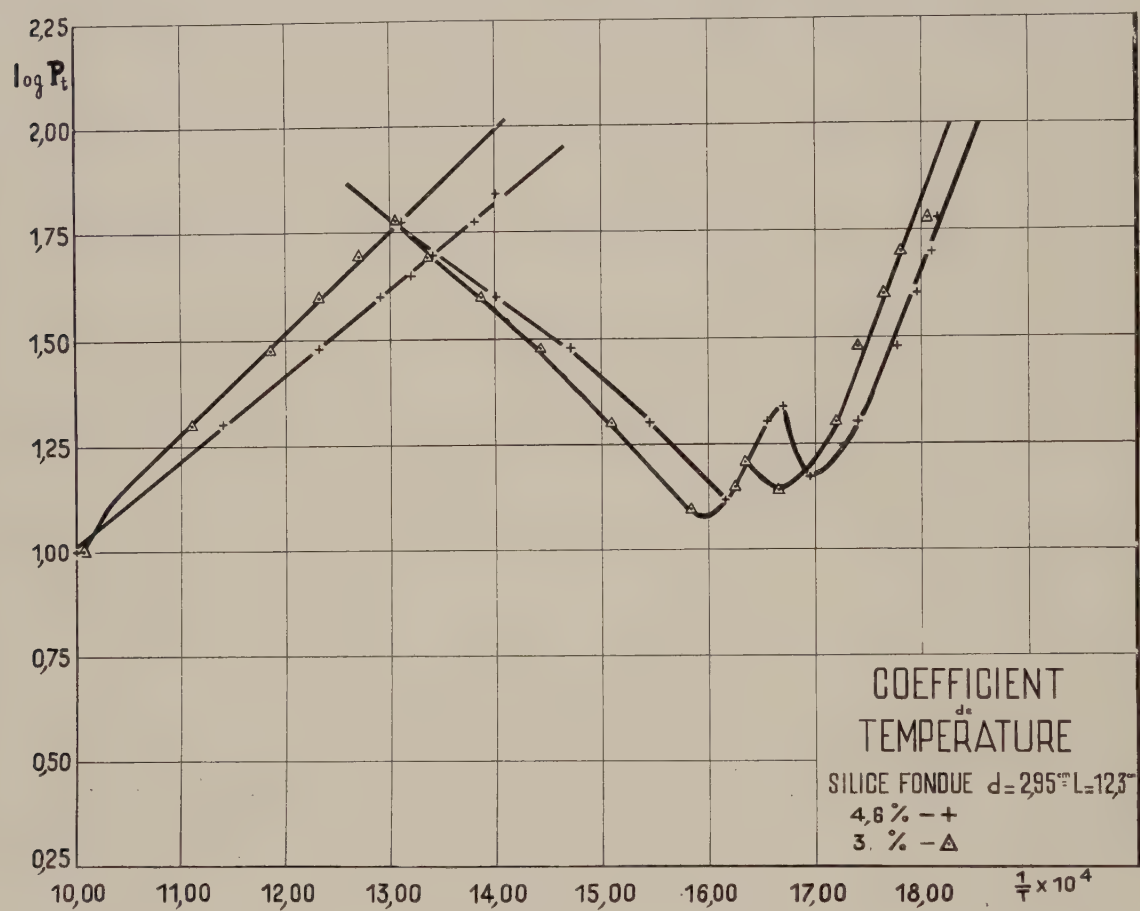


Fig. III, A, 9.

11. Influence des parois et reproductibilité des mesures.

L'état des parois du réacteur joue un rôle important dans les mesures des températures d'inflammation, d'où la nécessité de s'imposer un mode opératoire constant, afin de pouvoir comparer les résultats entre eux. Dans ce but, le réacteur a été porté sous vide à 800° C, pendant une dizaine d'heures avant les premières expériences et chaque fois que l'on a dû faire une réparation dans son circuit. Avant une série de mesures, on doit toujours faire quelques expériences préliminaires, car les premiers résultats sont incohérents. Le vide réalisé est de 10^{-4} mm Hg avec une durée de pompage de 10 mn. Dans ces conditions, les résultats sont reproductibles, mais des durées de pompage supérieures à une heure sont à prohiber, car on risque de désactiver les parois du réacteur. Cet inconvénient est surtout sensible dans la région des flammes froides. Au-dessus de 500° C, on constate que

le vide, tant qu'il est inférieur à 10^{-2} mm Hg, n'a pas une grande influence sur la limite d'inflammation, alors qu'il en a une sur la valeur du retard. Ce dernier croît lorsque le vide est plus poussé ; il est pratiquement constant pour 10^{-3} mm Hg.

L'étude des températures d'inflammation a débuté avec le mélange à 4,6 % que nous avons pris comme mélange de référence pour suivre l'évolution des parois du réacteur au cours des expériences.

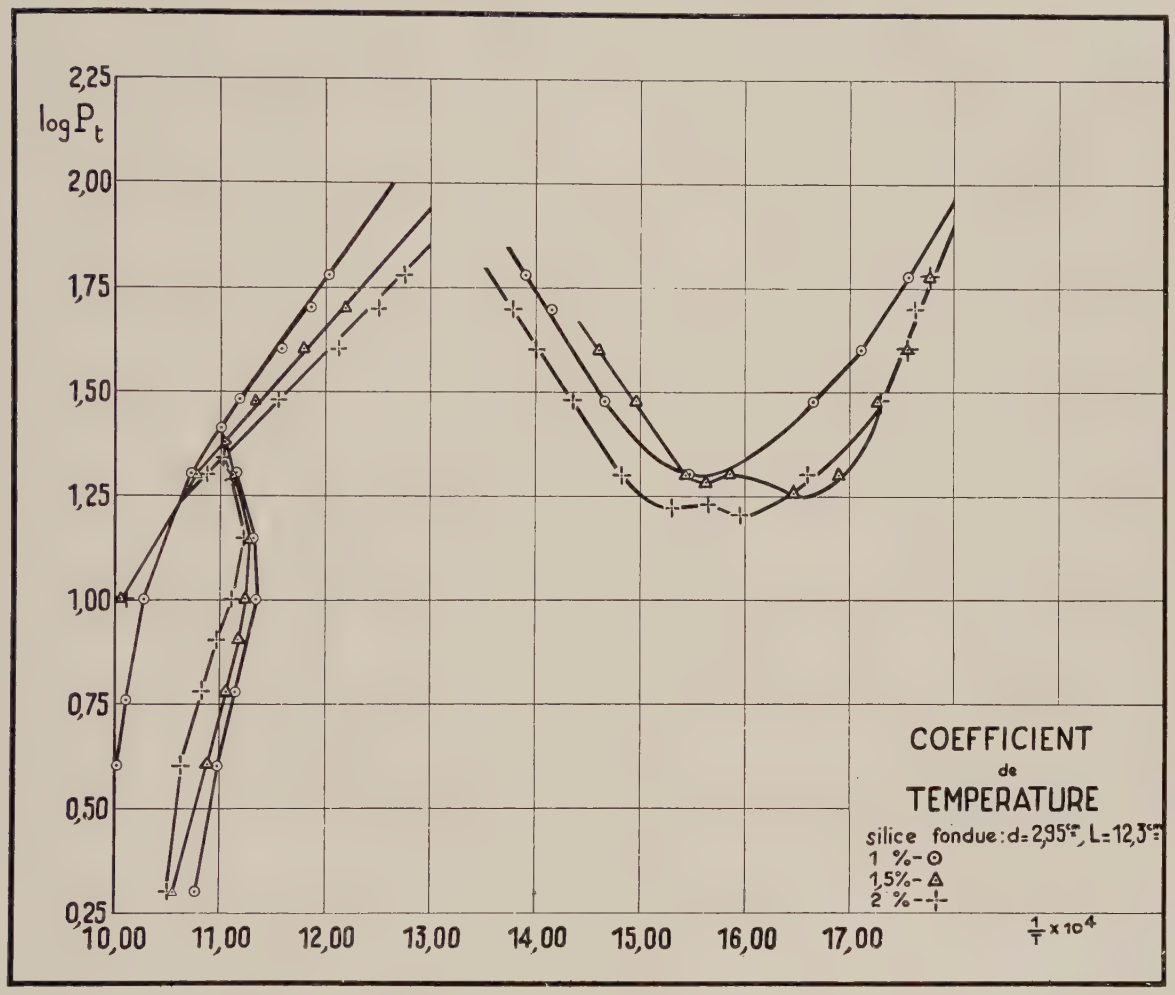


Fig. III, A, 10.

Après avoir étudié les différents mélanges, de nouvelles mesures avec le mélange à 4,6 % donnent des résultats qui ne coïncident pas avec ceux obtenus initialement. Pour les flammes froides, la courbe ABCDEFG (fig. III, A, 1) a subi un déplacement d'environ + 5° C au voisinage des points B, C, D, les pressions n'ayant sensiblement pas varié. La courbe HFKL des flammes normales est décalée d'environ + 4° C au voisinage des points H, F, K ; au-delà de K, vers 570° C, les valeurs coïncident avec celles trouvées primitivement ; mais, vers L (700° C), elles sont plus faibles de 4° C, la pression aux différents points étant la même dans les deux cas. Ces faits montrent que, malgré toutes les précautions que nous avons prises au cours de nos expériences, il n'est pas possible d'éviter

et de contrôler complètement l'évolution des parois du réacteur. Notre appareillage permet de déterminer les températures et les pressions d'inflammation à ± 1° C et ± 1 mm Hg, ce qui est suffisant, la reproductibilité des mesures n'atteignant pas cette précision. Ultérieurement, nous avons pu constater que l'activité des parois pouvait se modifier au cours du temps dans des proportions beaucoup plus élevées que ci-dessus. Ceci nous a conduits à étudier l'influence du vieillissement du réacteur sur l'inflammation.

III, B. Influence de la nature, des dimensions et du vieillissement des réacteurs sur les températures d'inflammation des mélanges hexane-air.

Nous avons étudié les températures d'inflammation des mélanges à 4,6 % et 1 % avec les réacteurs suivants (82) :

1. Silice fondue, l (longueur) = 12,3 cm ; d (diamètre) = 2,95 cm. C'est le récipient que nous avons utilisé au cours des mesures du chapitre (III, A) ; les courbes correspondantes des figures (III, A, 1) et (III, A, 7) sont reportées sur les figures (III, B, 1) et (III, B, 2).

2. Réacteur 1 après vieillissement. Après avoir déterminé les diagrammes du chapitre (III, A), le réacteur 1 a été ramené à la température ambiante en contact avec l'air pendant quatre années. C'est pendant cette période et au cours du préchauffage, à 800° C sous vide, que les parois ont évolué définitivement pour donner le réacteur 2.

3. Silice fondue, l = 12,5 cm ; d = 2,75 cm. C'est le réacteur qui a été utilisé pour l'étude cinétique de l'oxydation (IV partie).

4. Silice opaque, l = 12,4 cm ; d = 2,70 cm.

Avant de faire une série de mesures, chaque réacteur a été porté sous vide à 800° C pendant une dizaine d'heures. L'allure générale des courbes (température, pression) est identique dans son ensemble pour les quatre cas : pour les mélanges de concentration en hexane supérieure à celle du mélange stoechiométrique (2,16 %), figure III, B, 1 et, pour les autres, figure III, B, 2.

1. Mélange à 4,6 % (fig. III, B, 1).

Nous donnons dans le tableau III, B, 1 les coordonnées de quelques points des courbes critiques avec les retards correspondants pour 1, 2 et 3.

TABLEAU III, B, 1.

PRESSION mm Hg	1		2		3		OBSERVATIONS
	t° C	ret. s	t° C	ret. s	t° C	ret. s	
600	278	50	280	45	268	38	flammes froides
400	283	35	284	90	276	25	
200	302	16	308	60	293	16	
150	316	13	326	9	308	8	
600	450	5	495	8	468	6	flammes normales
400	500	11	549	10	512	10	
300	538	9	582	7	556	5	
200	602	5	632	3,5	616	2	

Flammes froides.

Pour 2, l'irrégularité qui correspond à C_2 (338°, 170 mm) est moins accusée que pour 1, C_1 (325°, 220 mm). Les pressions des points B_1, B_2 sont égales, mais la température de B_2 est plus élevée (15° environ). Les points D ont sensiblement les mêmes coordonnées dans les deux cas.

Les retards passent par un maximum pour 2 entre A et B ; ils sont beaucoup plus grands pour 2 que pour 1. Ils décrois-

sent régulièrement pour les réacteurs 1 et 3 lorsque la température croît. Dans tous les cas, la courbe AB est presque rectiligne. Avec 3, les températures d'inflammation froides sont plus faibles (environ 10°) que pour 1. La surface de 3 présente donc une activité plus grande dans le domaine des flammes froides, relativement à l'initiation des chaînes, que celle du réacteur 1. La désactivation est d'autant plus rapide, dans la région CDG, que la température est plus élevée et ceci est vrai pour les trois réacteurs.

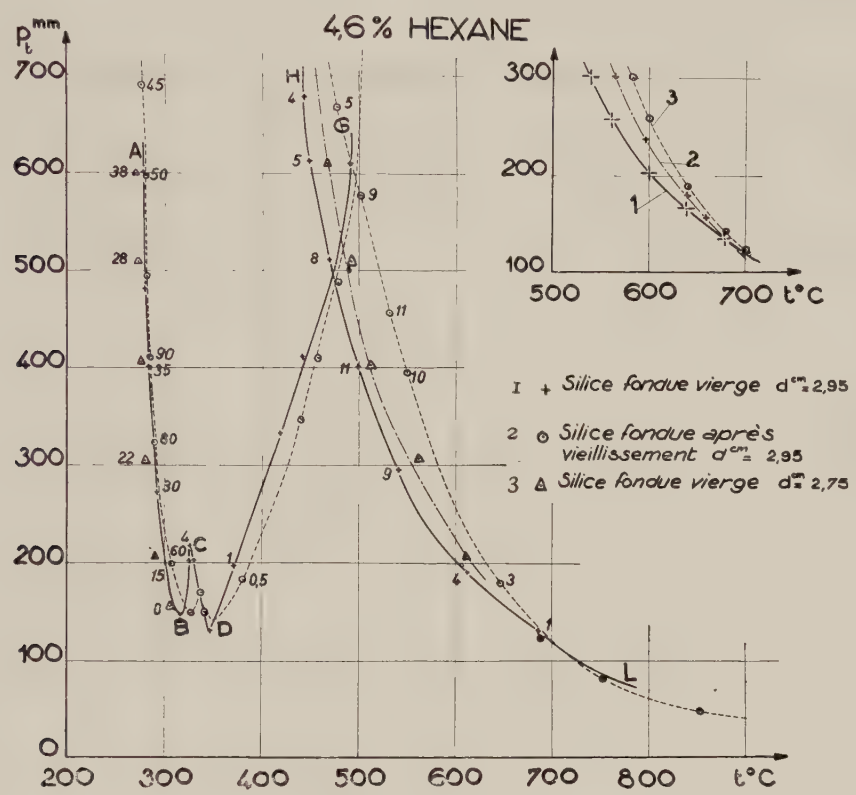


Fig. III, B, 1.

Flammes normales.

La comparaison des résultats obtenus avec 1 et 2 montre que, pour une même pression, la température d'inflammation est plus élevée pour 2 que pour 1 (30° au voisinage de H) ; que la différence entre les deux températures est de 40° vers 400 mm, puis elle décroît et devient nulle vers 100 mm. Pour des pressions plus faibles, la température est plus grande pour 1 que pour 2. Pour le réacteur 3, les températures d'inflammation sont comprises entre celles de 1 et 2. Les retards varient de la même façon pour les trois réacteurs. Les récipients 1 et 3 sont en silice fondue ; on constate qu'entre 450° C et 550° C, le produit $d.\ p$ est sensiblement constant pour une température donnée (d = diamètre, p = pression). Or cette relation a été établie théoriquement au chapitre III, A, dans le cas de la théorie des chaînes avec rupture sur les parois (2 b) et aussi avec la théorie thermique ; par suite, il n'est pas possible d'en déduire si l'on a affaire à une explosion en chaîne ou thermique. Le réacteur 2 se comporte par rapport à 1 comme un récipient de diamètre plus petit. Au cours des mesures du

chapitre III, A, on avait déjà constaté que le réacteur évoluait dans le même sens que ci-dessus, mais le vieillissement était peu important. Après une interruption de quatre années, on a observé que l'évolution du réacteur 1 vers 2 a surtout été très importante au cours du préchauffage et elle ne s'est stabilisée que lorsqu'on a atteint la température de 800° C. Nous avons représenté cette évolution sur la figure III, B, 1 (à droite et en haut) ; la courbe 1 représente les valeurs données avec le réacteur 1 initial ; la courbe 2 celles obtenues avant chauffage à 800° et finalement la courbe 3 celles qui correspondent au réacteur 2 lorsque l'évolution s'est stabilisée.

2. Mélange à 1 % (fig. III, B, 2).

Pour ce mélange, la région des flammes froides est limitée par la courbe ABG qui n'a qu'un minimum. Au-dessus de HNL, se trouve l'inflammation normale et la zone NPRL correspond aux flammes de l'oxyde de carbone. Le tableau III, B, 2 donne la pression, la température et le retard de quelques points de ces courbes pour les réacteurs 1, 2, 3 et 4.

TABLEAU III, B, 2.

PRESSION mm Hg	1		2		3		4		OBSERVATIONS
	t° C	ret. s	t° C	ret. s	t° C	ret. s	t°C	ret. s	
600	—	—	297	12	292	4	310	4	flammes froides
300	—	—	322	3	315	2,6	334	1,6	
220	—	—	354	1,5	326	2	348	1,2	
600	558	8	591	3	562	5	578	3	flammes normales
300	619	3	650	2,5	630	2,2	646	1,5	
200	660	2	676	1,8	672	2	676	1	
300	—	—	640	10	632	5	638	5	flammes CO
200	626	22	634	60	624	13	627	30	
100	610	30 mn	624	33 mn	598	40 mn	600	50 mn	
50	630	70 mn	644	20 mn	614	30 mn	624	23 mn	

Flammes froides.

Pour les réacteurs 2 et 3, on a la même disposition des courbes que pour le mélange à 4,6 % et l'on peut faire ici les mêmes remarques relativement à l'activité des surfaces. Pour 4, la courbe des flammes froides est à l'intérieur de la zone correspondante de 2 et 3. Les retards critiques pour 2 sont supérieurs à ceux de 3 et 4 ; ils diminuent régulièrement dans les trois cas lorsque la température augmente. Avec le réacteur en silice opaque, les expériences sont plus reproductibles que lorsque le récipient à combustion est en silice fondue.

Flammes normales.

Les courbes HNL sont pratiquement des droites dans les quatre cas et elles sont disposées les unes par rapport aux autres de la même façon que pour 4,6 % et tout ce qui a été dit pour ce mélange

est valable ici. Pour 4, la courbe HNL est comprise entre celles de 3 et 2, mais elle est beaucoup plus près de celle de 2. Les retards décroissent régulièrement lorsque la température augmente ; ils ont des valeurs identiques pour 2, 3 et 4.

Flammes de l'oxyde de carbone (zone NPRL).

La comparaison des courbes obtenues avec 1 et 4 montre que l'activité de ces réacteurs est voisine ; les températures d'inflammation sont pratiquement les mêmes. Le point N pour 4 est à une pression plus élevée que celui de 1. Les températures d'inflammation pour 2 sont supérieures à celles de 1 ; donc le vieillissement de la surface de silice fondue augmente l'activité des parois du point de vue de la rupture des chaînes dans la zone des flammes de l'oxyde de carbone (224). De même, on constate que 1 est plus actif que le réacteur 3. Dans cette région, c'est-à-dire pour les faibles pressions, les parois jouent un rôle très important, le coefficient de rupture des chaînes étant voisin de l'unité pour la première limite. La seconde limite est pratiquement indépendante des parois, la rupture des chaînes ayant lieu en phase gazeuse. On montrera ultérieurement que l'influence des parois ne permet pas de rendre compte du fait que les retards de ces flammes sont beaucoup plus élevés que ceux des flammes normales.

Toutes ces expériences montrent que les limites critiques varient beaucoup avec la nature des surfaces, leur état et l'histoire des réacteurs. Si ces points ne peuvent être fixés, on ne peut plus parler de résultats reproductibles.

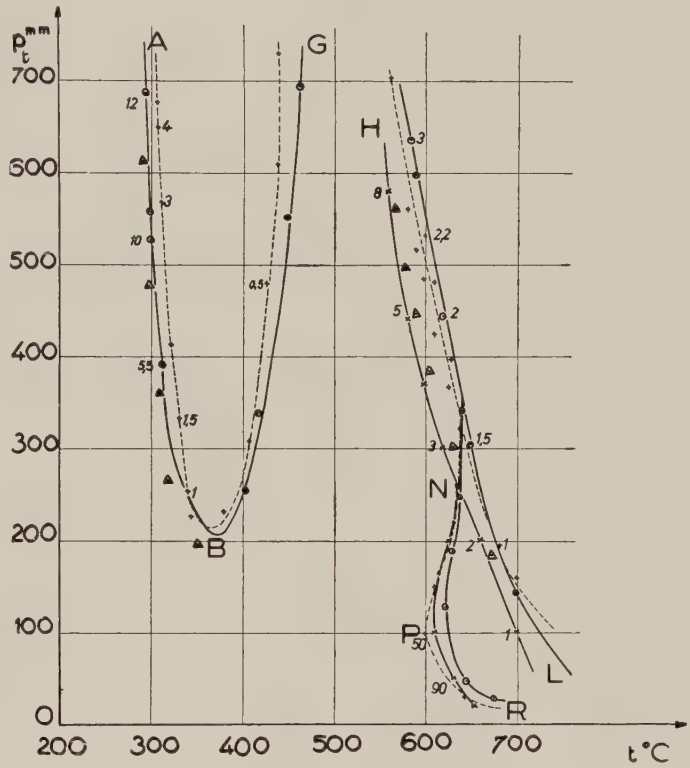


Fig. III, B, 2. — 1 % Hexane + air.

1 × : Silice fondue vierge d = 2,95 cm.
2 ⊙ : Silice fondue après vieillissement d = 2,95 cm.
4 + : Silice opaque vierge d = 2,70 cm.
3 Δ : Silice fondue vierge d = 2,75 cm.

3. Coefficient de température (fig. III, B, 3).

A partir des pressions et températures critiques des mélanges à 4,6 % et 1 % pour les quatre réacteurs, nous avons tracé les diagrammes correspondants en utilisant les coordonnées $\left(\log P, \frac{1}{T}\right)$ et $\left(\log \frac{P}{T}, \frac{1}{T}\right)$ en vue de vérifier les formules VI et VII du chapitre III, A et de déterminer le coefficient apparent de température. Les courbes relatives à la première formule sont représentées sur la

Tableau III, B, 3.

CONCENTRATION %	RÉACTEUR	FORMULE	FLAMME FROIDE	FLAMME NORMALE
4,6	1	VI	6625	2030
		VII	6625	2340
	2	VI	6625	2630
		VII	6625	3000
	3	VI	8080	2100
		VII	8700	2460
1	1	VI		3570
		VII		4020
	2	VI	4050	(5750) $\frac{3600}{T} < 11.10^{-4}$
		VII	4050	(6200) $\frac{3850}{T} < 11.10^{-4}$
	3	VI	5250	3650
		VII	5250	3750
	4	VI	5250	3430
		VII	5250	3850
	1	VI, VII	A = 13000	flamme de l'oxyde de carbone
	4	VI, VII	A = 10000	

figure III, B, 3 ; celles de la deuxième ont été construites, mais ne sont pas données ici (les pressions sont mesurées en cm Hg). Dans le tableau III, B, 3, nous donnons pour les deux formules les valeurs du coefficient A, déterminées sur les portions rectilignes des courbes.

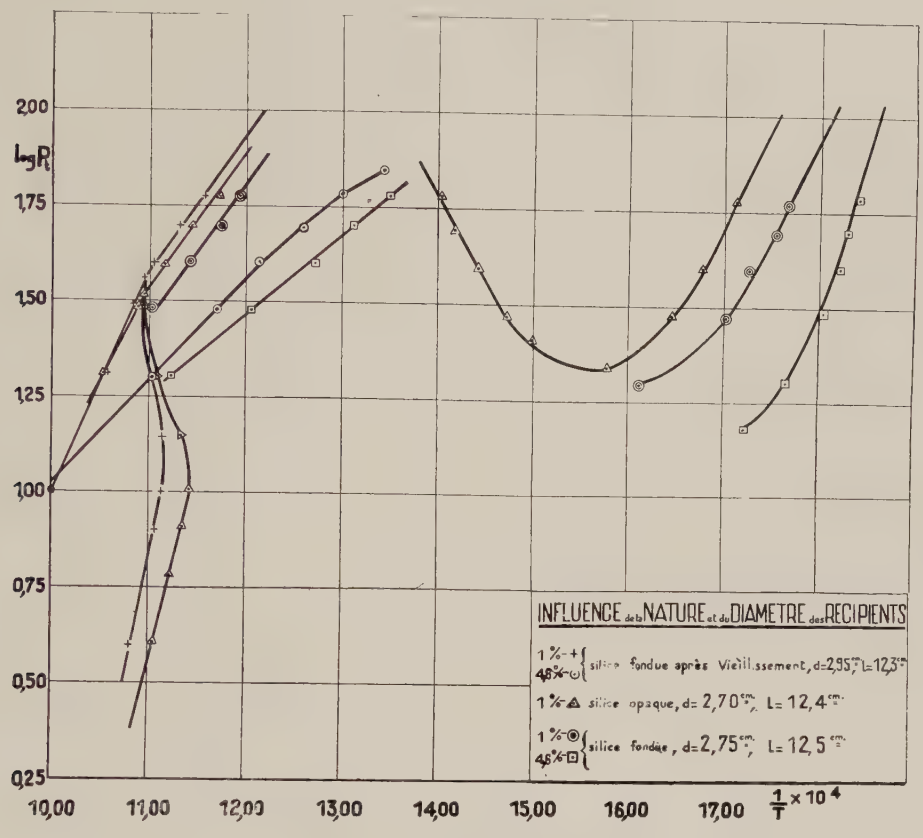


Fig. III, B, 3.

Flammes froides.

Le coefficient A est le même pour le réacteur 1 avant et après vieillissement ; de même 3 et 4 ont le même coefficient pour le mélange à 1 %. On constate que A pour 3 et 4 est supérieur (20 % environ) au coefficient de 1 et 2. Les coefficients des 4 réacteurs diminuent avec la concentration.

Flammes normales.

Pour le mélange à 4,6 %, la valeur de A est la même pour 1 et 3, mais avec le réacteur 2 le coefficient est nettement supérieur à celui des deux autres. Pour le mélange à 1 %, la valeur de A est la même pour les quatre réacteurs et, par suite, indépendante de la nature et des dimensions des récipients à combustion. Avec le réacteur 2 (mélange à 1 %), A croît lorsque la température augmente ; en effet, pour des températures supérieures à 700° C, il a pour valeur 6 000, alors que pour des températures plus petites il est égal à 3600. Pour les flammes de l'oxyde de carbone, le coefficient apparent est beaucoup plus grand que pour les deux autres flammes. Ces faits montrent que A est

sensiblement constant pour les flammes normales quelles que soient les dimensions et la nature des réacteurs, pourvu que la concentration reste constante.

Variation du coefficient de température avec la concentration (fig. III, B, 4).

Les valeurs de A correspondent à la formule VI $\left(\log P, \frac{1}{T}\right)$, et figurent dans les tableaux III, A, 1 et III, B, 3. En plus, pour le réacteur 3, nous avons reporté les valeurs de A déduites des courbes critiques de la IV partie pour les mélanges à 2 %, 3 % et 4,6 %. Sur la figure III, B, 4, nous constatons que le coefficient de température diminue avec la concentration pour les flammes froides, mais qu'il augmente pour les flammes normales. Avec le réacteur 1 pour les flammes froides, A est constant entre 1,5 % et 4,6 %, mais, au-delà, il est difficile de relier les valeurs obtenues pour 6 % et 7 %; il en est de même pour les mélanges pauvres. Avec les divers réacteurs, on constate une grande dispersion des points due à des fluctuations de l'activité des parois que l'on peut difficilement contrôler dans le cas des flammes froides tandis que, pour les flammes normales, les résultats concordent.

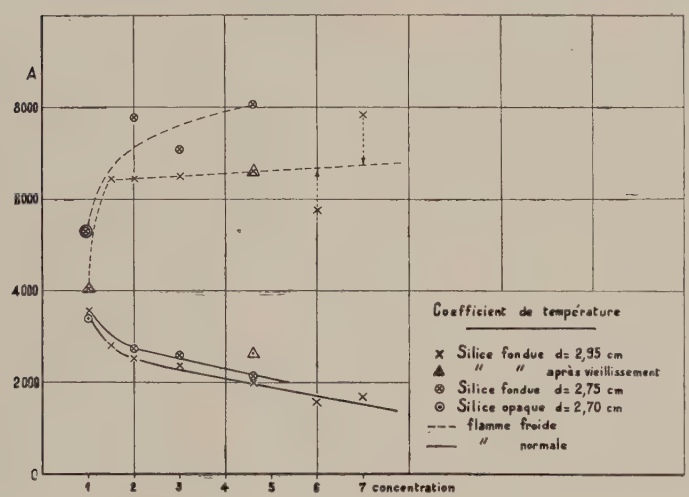


Fig. III, B, 4.

III, C. Étude de la réaction secondaire due à l'oxyde de carbone.

L'étude des températures d'inflammation d'un grand nombre de substances a montré qu'avec toute une série de corps (H_2, CO, PH_3, H_2S... etc...), on observe pour une température donnée trois pressions critiques. La théorie thermique de l'inflammation se montra incapable d'expliquer ce phénomène ; seule la théorie des chaînes ramifiées permit d'en donner une justification rationnelle et de ce fait éclipsa complètement la théorie thermique. Les hydrocarbures semblaient donner eux aussi trois limites d'inflammation ; en particulier, la troisième limite se déterminait dans ce cas beaucoup plus facilement que pour les autres combustibles et, par suite, on avait là une belle illustration de la théorie. En réalité, avec les hydrocarbures, à l'intérieur de la péninsule du domaine d'inflammation, les explosions sont précédées aux faibles pressions d'une période d'induction considérable, ce que l'on n'observe pas avec les autres substances. Les analyses (194) ont montré qu'au cours de la période d'induction des quantités importantes d'oxyde de carbone se formaient et Semenoff (199 *e*) fit remarquer que la péninsule serait plutôt due à ce combustible qu'à l'hydrocarbure proprement dit. En effet, l'étude des diagrammes d'inflammation du méthane (156) et de l'éthane (124, 125) ainsi que l'étude cinétique des réactions dans les péninsules correspondantes confirmèrent cette hypothèse. Néanmoins, on continua d'attribuer trois pressions critiques à ces combustibles, car aucun des expérimentateurs ne put mettre en évidence la discontinuité qui sépare le domaine d'inflammation normale de la péninsule. Ce n'est qu'ultérieurement que nous avons pu montrer au cours de nos recherches (81) sur l'hexane normal (chapitre III, A) que la courbe des pressions critiques se prolongeait à l'intérieur de la péninsule et qu'elle était la limite entre l'inflammation du carbure et de celle de l'oxyde de car-

bone provenant de l'oxydation lente. En vue d'élucider cette question des trois limites, nous avons été conduits à étudier les hydrocarbures paraffiniques (79). Dans ce qui suit, nous ne traiterons pas en premier le méthane, car, avec ce dernier, les expériences sont difficiles et les résultats moins apparents.

1. Température d'inflammation des mélanges éthane-air ; éthane-oxygène ; butane-air ; méthane-oxygène (fig. III, C, 1, 2, 3, 4).

Les températures d'inflammation des différents mélanges ont été déterminées dans un réacteur en silice opaque (longueur 13 cm, diamètre 2,65 cm) ; les diagrammes correspondants sont représentés sur les figures III, C, 1, 2, 3, 4. Ils comprennent deux régions :

1. une région de flammes normales délimitée par la courbe HL. Ce domaine est caractérisé par des flammes très brillantes dont les retards sont faibles ;

2. une région de flammes à long retard, délimitée par les courbes NL et NR. Ce domaine a la forme d'une péninsule ; il est caractérisé par des flammes bleues peu brillantes qui sont des flammes de l'oxyde de carbone. La courbe NL est mise en évidence par la discontinuité de la luminosité et surtout des retards comme le montre la courbe $\tau = f(P)$ à 634° C pour le mélange $C_2H_6 - O_2$. à 21 %

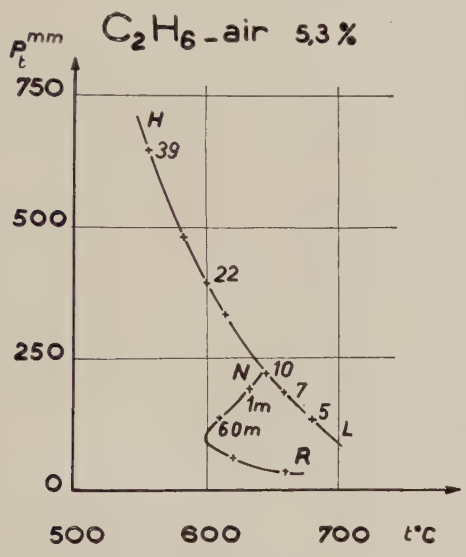


Fig. III, C, 1.

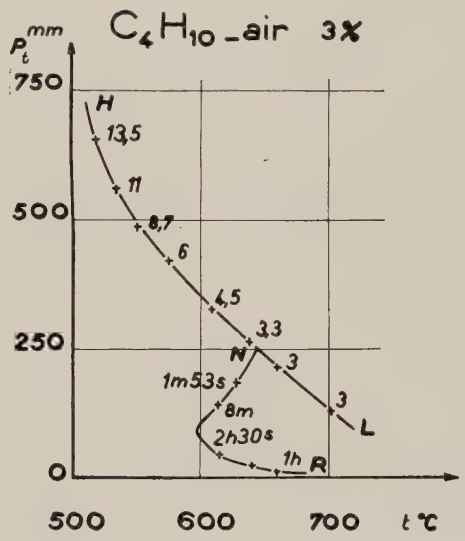


Fig. III, C, 2.

(fig. III, C, 3, *a*). HL est une courbe continue sans point singulier que la courbe NR coupe en N sans qu'il y ait raccordement. Ceci montre que nous avons affaire à deux courbes caractéristiques indépendantes : la première est relative au combustible initial et la deuxième à une réaction secondaire. La péninsule n'existe qu'à des concentrations inférieures ou très légèrement supérieures à celle du mélange stoechiométrique.

Les mélanges éthane-air à 5,3 % (stoechiométrique 5,66 %) et éthane-oxygène (stoechiométrique 22,22 %) ont été calculés pour avoir la même pression partielle de combustible et d'oxygène, ce qui permet de mettre en évidence l'influence de l'azote (fig. III, C, 3). On constate que l'azote joue le rôle d'un promoteur vis-à-vis de la limite HL. Pour les flammes à long retard, il agit comme promoteur sur la limite inférieure (non représentée sur la figure) et comme inhibiteur sur la limite

supérieure, ce qui est conforme à la théorie des chaînes. Le mélange éthane-oxygène à 30 % ne présente plus de domaine de flammes d'oxyde de carbone.

Avec le mélange butane-air à 3 % (stoechiométrique 3,13 %), on obtient des domaines d'inflammation (fig. III, C, 2) identiques à ceux de l'éthane. Pour ces deux combustibles, les retards critiques le long de HL décroissent lorsque la température augmente ; ils sont plus faibles pour le butane qui s'oxyde plus facilement que l'éthane. La péninsule a la même forme et les retards critiques le long de NR sont du même ordre dans les deux cas.

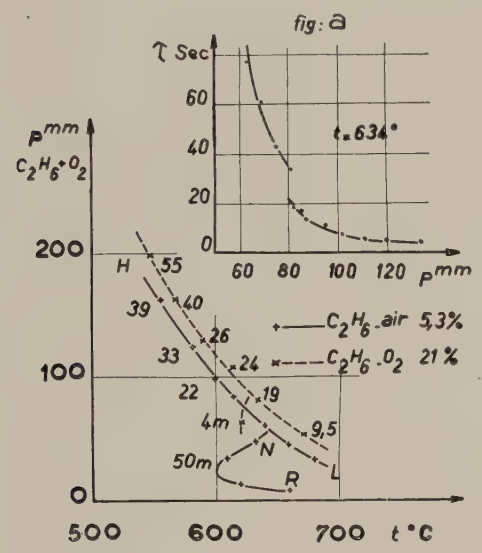


Fig. III, C, 3.

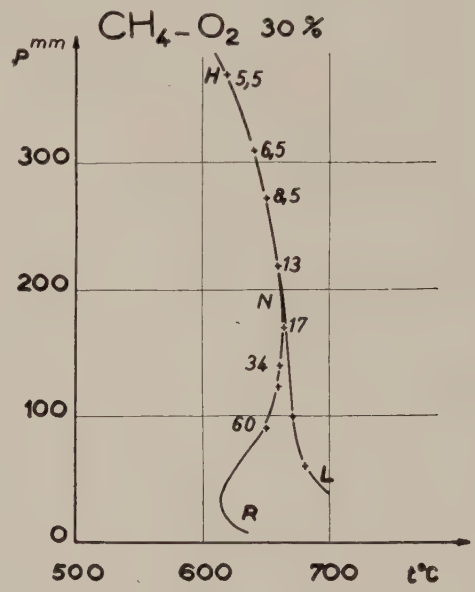


Fig. III, C, 4.

La détermination des températures d'inflammation du mélange à 30 % de méthane et d'oxygène (stoechiométrique 33 %) montre que la courbe HL des flammes normales (fig. III, C, 4) est différente de celles observées avec les autres carbures. Elle présente un point d'inflexion en N, qui se trouve être en même temps le point de raccordement de la limite RN des flammes de l'oxyde de carbone : donc la courbe HNR est continue. La portion de courbe HN a une concavité dirigée vers les basses températures et les retards critiques croissent lorsque la température augmente. Pour tous les carbures qui ont été précédemment étudiés, la détermination de la limite NL devient difficile au-dessus de 680° C. Dans nos expériences avec le méthane, les températures critiques sont supérieures à 650° C; la portion de courbe NL est voisine de la verticale et elle correspond à des températures comprises entre 670°-690° C. La discontinuité de luminosité des flammes, lorsque l'on traverse NL est beaucoup moins grande pour le méthane que pour les autres carbures ; c'est néanmoins elle qui permet de fixer la position de NL pour le méthane, car, dans ce cas, la discontinuité du retard de part et d'autre de NL est très faible. On constate d'ailleurs une dispersion importante des points expérimentaux le long de NL.

2. Mise en évidence de la discontinuité flamme normale-flamme de CO par les enregistrements des variations de pression pour C_4H_{10} et C_2H_6 (fig. III, C, 5).

Les enregistrements des variations de pression en fonction du temps ont été obtenus au moyen d'un manomètre différentiel du type « membrane ondulée » en maillechort (58). Les enregistrements

de flamme normale sont toujours analogues à ceux de la première rangée de la figure (III, C, 5). L'admission correspond au point *a* ; en *b*, le robinet d'admission est fermé ; l'achèvement de l'équilibre thermique se traduit par une légère augmentation de pression, après laquelle se situe une portion sensiblement horizontale lorsque la période d'induction est assez longue. Pendant la période d'induction, la vitesse de réaction croît continuellement et la flamme prend naissance en *c*. Le manomètre entre en vibration au moment de la naissance et de la propagation de la flamme ; après l'extinction de celle-ci, le spot se trouve en *d* et la pression ne paraît plus varier. En réalité, des enregistrements très longs montrent qu'elle continue à croître pendant quelques dizaines de minutes, se stabilise, puis décroît et tend vers une valeur constante. A l'extérieur du domaine d'inflammation normale, c'est-à-dire à gauche de la courbe HN, l'enregistrement est identique, mais la discontinuité *c d* n'existe plus ; la courbe est symétrique par rapport au point d'inflexion ; on a une courbe en forme de S. Cette dernière correspond à la première partie des enregistrements des 2e, 3e, 4e et 5e rangées. Les enregistrements correspondant aux flammes à long retard sont représentés dans la 2e et la 3e rangée de la figure III, C, 5 : la vitesse croît, passe par un maximum, décroît et devient presque nulle pendant une durée qui peut être très grande ; brusquement une flamme prend naissance. Dans la portion inférieure du domaine des flammes à long retard, la flamme est suivie de plusieurs contractions qui apparaissent à des intervalles de temps à peu près égaux ; ces cascades n'apparaissent bien que sur des enregistrements très lents (fig. III, C, 5, courbe inférieure). A l'extérieur de la courbe NR, les enregistrements sont du type représenté dans la 5e rangée : une contraction due à l'oxydation lente remplace la flamme à long retard ; de part et d'autre de la limite NR, les retards de la flamme et de la contraction lente sont égaux (4e et 5e rangées).

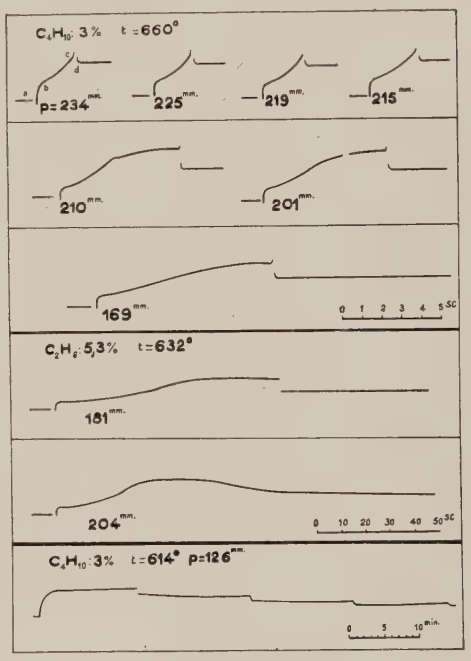


Fig. III, C, 5.

Les enregistrements reproduits dans la première moitié de la figure III, C, 5 mettent en évidence le passage de la limite NL à 660° pour le mélange butane normal-air à 3 % ; on obtient des résultats semblables avec l'éthane. Sur la même figure (4e et 5e rangées), on a représenté le passage de la limite NR à 632° C pour le mélange éthane-air à 5,3 % et l'enregistrement inférieur (butane-air à 3 % à 614° C) donne l'allure des variations de pression à l'intérieur de la péninsule lorsque la flamme est suivie de contractions successives. En particulier, avec le mélange méthane-oxygène à 30 %, on observe, pour des pressions comprises entre 20 et 50 mm Hg et des températures de 650° à 700° C, des flammes successives à long retard (2 ou 3 flammes à intervalle constant ; la contraction due au passage de chaque flamme décroît et est suivie quelquefois par des cascades).

La mise en évidence de la discontinuité NL à l'aide des enregistrements est pratiquement impossible lorsque l'on utilise des mélanges de carbure et d'oxygène, sauf pour des pressions très faibles. En effet, la flamme normale du réacteur se propage dans le tube extérieur et dans le manomètre et elle donne naissance à une onde de détonation qui provoque la destruction de l'appareil. Cet inconvénient peut être partiellement éliminé dans le cas où la réaction préflamme est très lente. Il suffit d'isoler le réacteur de l'espace extérieur et, dans ce dernier, de remplacer le mélange initial par un gaz inerte à la même pression, puis de remettre cet espace en communication avec le réacteur. Ce mode

opératoire est peu pratique, mais, comme les enregistrements obtenus avec l'oxygène ou l'air sont identiques, nous avons de préférence utilisé ces derniers.

Avec le mélange à 30 % de méthane et d'oxygène, les enregistrements ne sont possibles que dans la péninsule pour des pressions inférieures à 100 mm Hg. La figure (III, C, 4) montre qu'une portion importante de NL est située au-dessus de 100 mm ; par suite, pour atteindre le point N, par exemple, il faut s'adresser au mélange équivalent avec l'air (8,2 %). Malheureusement, le point N pour ce dernier mélange est situé au voisinage de la pression atmosphérique et notre appareillage ne nous permet pas de l'atteindre. Les enregistrements à l'intérieur de la péninsule du méthane ont toujours la même allure que nous avons déjà rencontrée et ils caractérisent les flammes à long retard. Les enregistrements effectués à pression constante montrent que la flamme à long retard se rapproche de plus en plus du sommet de la courbe en S, au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la limite NR dans le sens des températures croissantes. Vers 670° C, la flamme à long retard atteint le sommet du S et pour des températures plus élevées, elle se rapproche de plus en plus du point où la vitesse d'oxydation lente atteint son maximum. Dans ce cas, lorsqu'on traverse NL, il n'y a pas de discontinuité sur les enregistrements, malgré le changement de coloration de la flamme. La limite NL ne semble pas être le lieu de transition entre la flamme calme et la flamme normale, mais elle est plutôt la limite où l'oxydation lente de flamme normale interfère avec la flamme de l'oxyde de carbone. La courbe des flammes normales devrait se trouver à droite de NL. Dans ce qui suit, nous essayerons de la déterminer ; mais, de toute façon, dans les différents domaines d'inflammation, les enregistrements ont toujours la même allure pour le méthane, l'éthane et le butane. Dans toutes les expériences qui précèdent, nous avons utilisé des hydrocarbures purs à plus de 99,5 % d'hydrocarbures qui proviennent de la *Phillips Petroleum Company* et sont livrés sous la mention « research grade ».

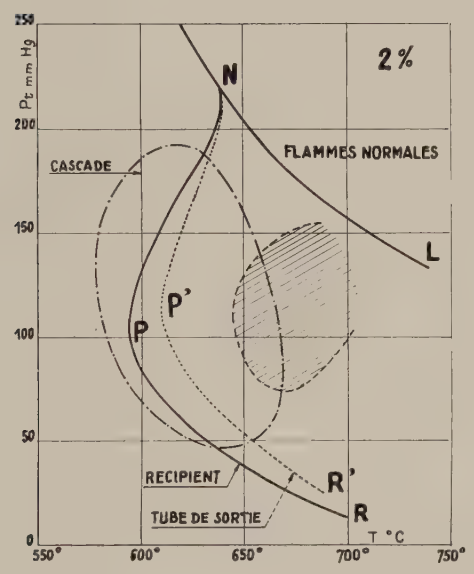


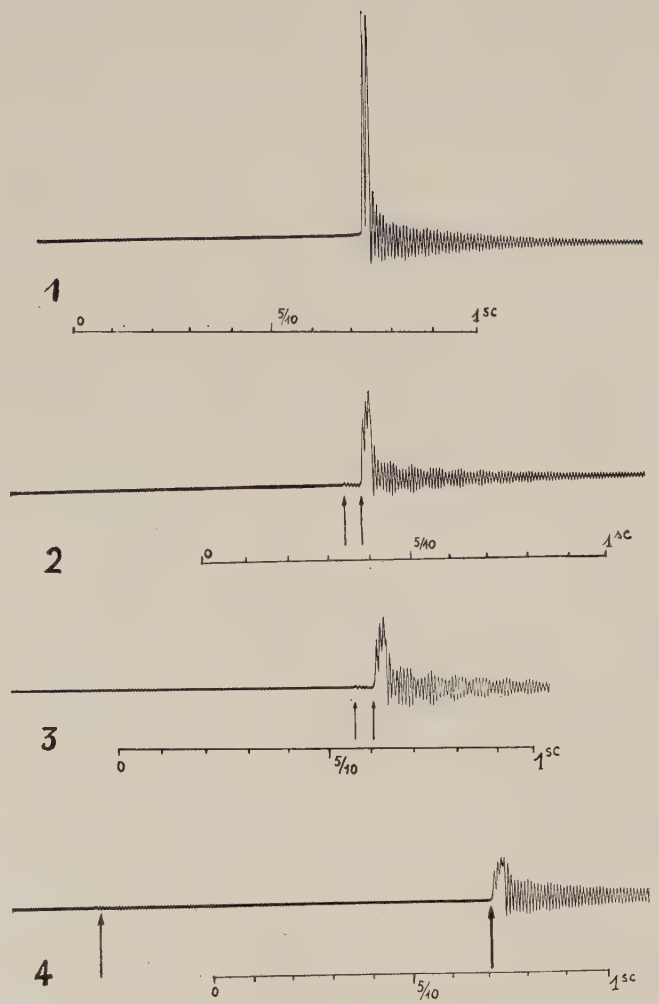
Fig. III, C, 6.

3. Réaction secondaire des mélanges hexane-air.

L'étude précédente a été reprise en utilisant un réacteur en silice fondue (longueur 12,5 cm, diamètre 2,75 cm) et de l'hexane normal de synthèse. Les enregistrements des variations de pression en fonction du temps ont été obtenus à l'aide du manomètre différentiel qui est décrit au chapitre II, B ; ils permettent de localiser facilement les différentes zones d'inflammation.

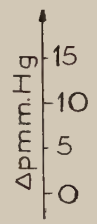
Mélange à 2 %.

Les résultats sont représentés sur la figure III, C, 6. La courbe NL est la limite critique des flammes normales, NPR est celle des flammes à long retard. L'observation visuelle de l'inflammation montre que, dans la majeure partie de la zone LNPR, on observe deux flammes successives. La première est une très petite flamme qui prend naissance et se propage dans le tube de sortie du réacteur. La seconde est beaucoup plus intense : elle apparaît et se propage dans le réacteur ; son retard est toujours supérieur à celui de la flamme du tube de sortie. L'intervalle entre les deux flammes augmente pour une



ÉTUDE DE LA FLAMME

N°	C %	P_{mm}	t°C	Fl.	Ret. sc.
1	2	183	688	N.	1
2	»	163	»	CO.	3
3	»	122	»	»	5
4	»	105	»	»	8
5	»		»	»	7,5
6	»	65	»	»	14
7	»	158	616	»	2 mn
8	4,6	184	640	N.	2
9	»	201	»	»	2



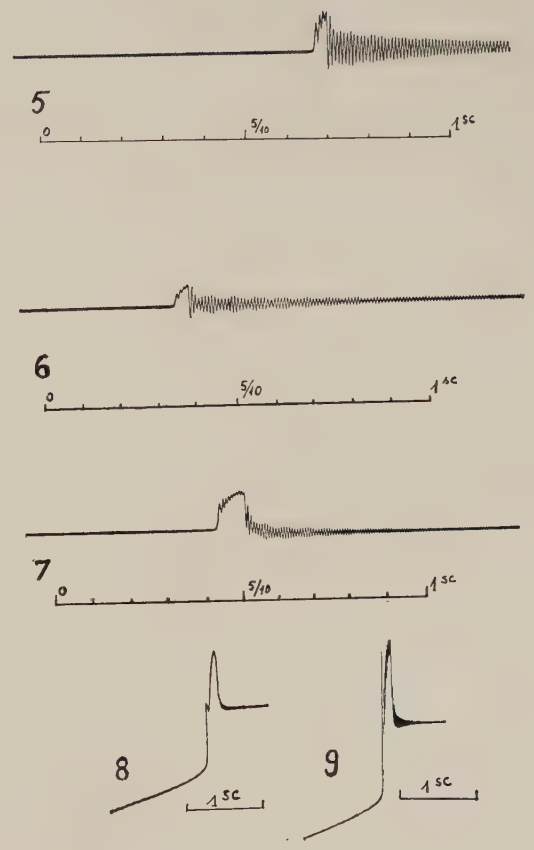


Fig. III, C, 7.

température donnée lorsque la pression initiale décroît ; il en est de même pour une pression donnée orsque la température diminue. L'étude de ces flammes par des enregistrements rapides en utilisant un arc électrique comme source lumineuse permet de déceler leurs positions respectives. Sur la figure III, C, 7, on donne quelques-uns de ces enregistrements à 688° C : 1 correspond à une flamme normale, les suivants (2 à 7) sont des flammes à long retard. Sur l'enregistrement 2, les flèches indiquent la naissance des deux flammes ; l'intervalle est d'environ 1/20 s : l'observation visuelle ne permet pas de les séparer. Au voisinage de NL, tous les enregistrements ont la même allure que 2. Dans ce cas, la flamme du tube de sortie communique l'inflammation au mélange gazeux contenu dans le réacteur. Sur les enregistrements, on peut se rendre compte que la première flamme est très petite par rapport à la seconde et que l'intervalle entre les deux flammes augmente lorsque la pression initiale diminue. Sur 4, les flammes sont complètement séparées et indépendantes ; il en est de même pour 5, 6 et 7, mais la première flamme n'est pas représentée, car l'intervalle est trop grand. On constate que le retard de la flamme dans le réacteur subit une discontinuité lorsque la flamme du tube de sortie n'est plus susceptible de propager l'inflammation aux gaz du récipient à combustion. Au moyen des enregistrements et de l'observation visuelle, on arrive à déterminer la courbe NP'R', limite critique de la première flamme. Le tube de sortie ; se comporte donc comme un réacteur de faible diamètre (environ 0,8 cm). Ces faits montrent que la courbe critique NPR du réacteur ne peut pas être perturbée par les flammes du tube de sortie ; seul le retard de la flamme dans le récipient est diminué au voisinage de NL. Relativement aux flammes normales, le tube de sortie étant un réacteur de très faible diamètre, sa courbe critique est située à des pressions beaucoup plus élevées que pour le réacteur (voir chapitre III, B) ; par suite, la limite NL de ce dernier ne peut pas être influencée par le tube de sortie. Les courbes NPR et NP'R' sont voisines, ce qui confirme la constatation faite au chapitre III, B : la limite critique des flammes à long retard varie peu avec le diamètre du réacteur surtout pour des pressions supérieures à 100 mm Hg.

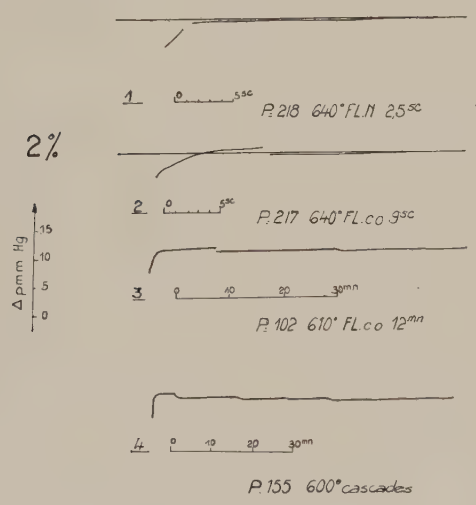


Fig. III, C, 8.

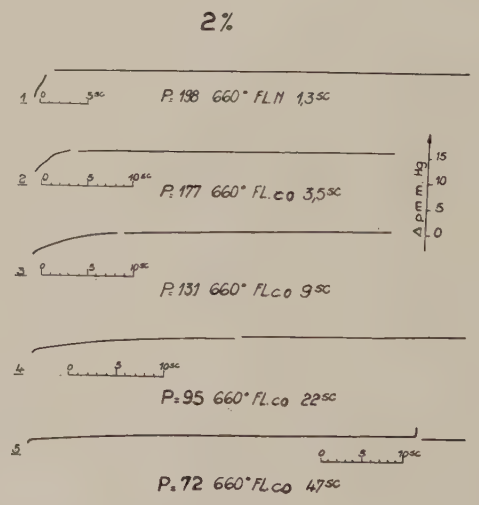


Fig. III, C, 9.

Sur la figure III, C, 8, les enregistrements 1 et 2 montrent le passage de la limite NL au voisinage du point N pour une température de 640° C. On observe pour une pression de 218 mm Hg une flamme normale dont le retard est de 2,5 s, tandis qu'à 217 mm Hg, on a une flamme d'oxyde de carbone ayant un retard de 9 s. La discontinuité est moins marquée pour des températures plus élevées et,

au-dessus de 700° C, il est très difficile de définir la limite entre les deux flammes. La flamme normale correspond à une oxydation auto-accélérée de l'hexane ; la flamme de l'oxyde de carbone apparaît toujours après que l'oxydation primaire (courbe en S) soit terminée et que le carbure initial soit en grande partie oxydé. La discontinuité entre ces deux types de flammes définit la limite NL qui est une courbe continue. La courbe RPN ne se raccorde pas en N à NL ; ces deux courbes sont donc indépendantes comme pour les autres hydrocarbures.

La courbe fermée (fig. III, C, 6), tracée en trait point, délimite approximativement une région dans laquelle on observe des enregistrements en cascades. La courbe NPR divise cette zone en deux parties : dans celle intérieure à la péninsule, les enregistrements sont du type 3 (fig. III, C, 8) et dans la partie extérieure, ils sont analogues à 4. Le début de 3 correspond à la courbe en S ; elle est suivie par un palier très peu incliné à l'extrémité duquel apparaît une flamme d'oxyde de carbone dont le retard est de 12 mn ; le passage de la flamme produit une contraction brusque. Après celle-ci, on observe une série de paliers successifs dont la durée décroît légèrement et qui, tous, se terminent par une contraction lente (oxydation lente sous forme d'une courbe en S inversé) d'amplitude légèrement décroissante. La durée de chaque palier est supérieure au retard de la flamme. Tout ce qui vient d'être dit pour 3 s'applique à 4, mais ici, après la courbe en S, une contraction lente (oxydation lente) remplace la flamme à long retard. Cette contraction a un retard inférieur aux intervalles qui séparent les autres et son amplitude est plus grande.

En général, les flammes à long retard sont caractérisées sur les enregistrements par une contraction brusque due à la diminution du nombre des molécules, mais il n'en est pas toujours ainsi. En effet, à l'intérieur de la péninsule NPR, dans la zone hachurée, limitée par la courbe en trait interrompu, le passage de la flamme dans le mélange gazeux provoque une variation de pression positive ou nulle. Ceci est illustré sur la figure III, C, 9 par une série d'enregistrements obtenus à 660° C pour des pressions initiales décroissantes. L'enregistrement 1 correspond à une flamme normale ; les autres sont des flammes à long retard. Sur 2, on observe une faible contraction après le passage de la flamme tandis que pour 3, il n'y a aucune variation de pression. Sur 4, la flamme provoque une augmentation de pression et sur 5 une diminution. La flamme à long retard ne correspond pas uniquement à la combustion de CO et H_2, car, dans ce cas, on observerait forcément une contraction. Une faible partie de l'hydrocarbure initial ou d'un carbure provenant de sa dégradation oxydante est par suite brûlée dans la flamme.

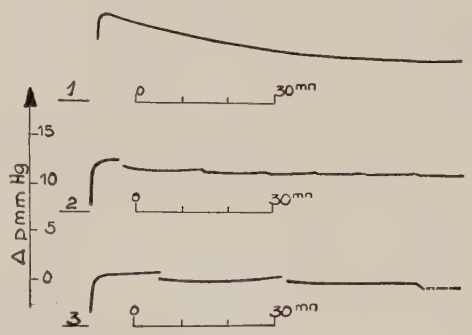


Fig. III, C, 10. — 3 %.

1 : $p = 276$; $t = 651°$ FL. N. ret 0,5 s.
2 : $p = 139$; $t = 630°$ FL. ret. 6,6 mn.
3 : $p = 104$; $t = 637°$ FL. ret. 14,4 mn. ret. 41 mn.

Mélange à 3 %.

Dans le chapitre III, A, on a vu que la région des flammes à long retard disparaît pour les mélanges de concentration légèrement supérieure à celle du mélange stoechiométrique (2,16 %). En particulier pour 3 %, l'observation visuelle n'a pas permis de localiser une telle zone (fig. III, A). Néanmoins, pour ce mélange, les enregistrements des variations de pression, dans l'intervalle 600° C-700° C et pour des pressions inférieures à 200 mm Hg, permettent de déterminer une région de flammes à long retard, limitée par une courbe fermée, complètement séparée du domaine des flammes normales (fig. IV, A, 2). Les enregistrements 2 et 3 de la figure III, C, 10, représentent deux types d'enregistrements obtenus à l'intérieur de cette zone. On observe sur 2 une flamme à long retard dans le réacteur avec une série de

cascades, tandis que sur 3, il y a deux flammes et des cascades. Tout ce qui a été dit des flammes à long retard et des contractions lentes du mélange à 2 % est valable pour 3 %.

Réactions postflamme.

On vient de voir que l'oxydation lente de flamme normale des mélanges pauvres en combustible donne des produits relativement stables qui s'oxydent lentement pour donner les produits finals. On est donc amené à se demander si, après la propagation d'une flamme normale dans le mélange gazeux, on obtient les produits finals ou des substances intermédiaires susceptibles de s'oxyder ultérieurement. Les enregistrements de longue durée des variations de pression des mélanges à 4,6, 3 et 2 % montrent que l'état final n'est pas atteint après la flamme, car cette dernière est suivie par un oxydation lente avec diminution du nombre des molécules (contraction). Sur la figure III, C, 11, les trois enregistrements du mélange à 4,6 %, obtenus pour une pression initiale d'environ 600 mm Hg et pour trois températures croissantes, donnent les variations de pression après la flamme normale. Sur 1, la contraction montre que la vitesse d'oxydation après la flamme croît à partir d'une valeur nulle, passe par un maximum, puis décroît lentement et tend vers zéro. La contraction sur 2 se fait plus rapidement que pour 1 ; de même pour 3 : elle est plus rapide que pour 2. On constate que la vitesse d'oxydation après la flamme normale augmente avec la température initiale ; il en est de même de la vitesse maximum. Après cette dernière, la vitesse décroît plus lentement pour 2 que pour 1 et 3.

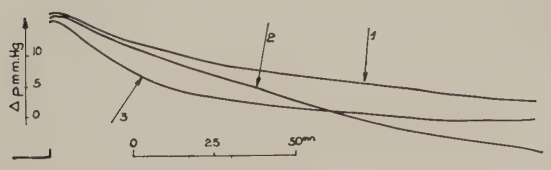


Fig. III, C, 11. — Variation de la pression après la flamme normale 4,6 %.
1 : $p = 596$; $t = 481°$ Fl. N. 5,8 s.
2 : $p = 588$; $t = 501°$ FL. N. 5 s.
3 : $p = 624$; $t = 541°$ FL. N. 2,2 s.

Le mélange à 3 % (fig. III, C, 10, enregistrement 1) donne des contractions analogues à celles de 4,6 %, mais elles sont moins importantes, tandis qu'à 2 % elles sont pratiquement négligeables.

Pour les mélanges riches en combustible, la contraction après la courbe en S (oxydation lente de flamme normale) est plus faible que celle que l'on observe après une flamme normale ; on obtient un résultat diamétralement opposé pour les mélanges pauvres.

4. Températures d'inflammation avec et sans fil de platine.

Mélange stoechiométrique méthane-oxygène.

On a vu précédemment que la courbe des pressions critiques des flammes normales du mélange méthane-oxygène à 30 % est difficile à déterminer dans la région des flammes de l'oxyde de carbone. A l'aide du réacteur en silice fondue, utilisé dans les expériences du paragraphe ci-dessus, cette étude a été reprise pour le mélange $CH_4 + 2\ O_2$. L'observation visuelle donne sans difficulté la courbe critique représentée avec les retards correspondants sur la figure III, C, 12. On constate qu'elle a la même allure que celle de la figure III, C, 4 ; tout ce qui a été dit pour cette dernière est encore valable ici. Pour ce mélange, la portion de courbe NH a été déterminée pour des pressions plus élevées ; elle a une concavité dirigée vers les hautes températures pour les températures inférieures à 575° C, et le retard critique croît lorsque la température diminue et est inférieure à 600° ; au-dessus de cette dernière il augmente avec la température.

Si l'on introduit dans le réacteur un fil de platine (diamètre 0,03 cm, longueur 80 cm, surface = 7 % de celle du réacteur) enroulé en hélice et en contact avec la surface intérieure du réacteur,

on obtient une courbe de températures d'inflammation sans péninsule de CO (157). Ce gaz ne peut pas s'accumuler, car il s'oxyde totalement par catalyse sur la surface du fil, si celle-ci est au moins égale à 4 % de celle du réacteur.

La courbe des pressions critiques déterminées avec le fil est sensiblement rectiligne dans l'intervalle de températures étudié ; le retard critique décroît lorsque la température augmente (analogie avec $CH_4 + 0{,}83\ O_2$), ce qui différencie nettement cette courbe de celle obtenue avec le réacteur sans platine. Or la courbe obtenue avec $CH_4 + 0{,}83\ O_2$ correspond uniquement à la limite critique des flammes normales ; par suite celle de $CH_4 + 2\ O_2$ devrait avoir la même allure. Sur la portion NH, les points obtenus à haute pression semblent répondre à cette condition. A partir de trois points de cette courbe, on trace la droite $\left(\log \frac{P}{T}, \frac{1}{T}\right)$. On obtient de cette façon la courbe tracée en pointillé sur la figure III, C, 12. Pour une pression donnée, la température d'inflammation avec le fil est toujours supérieure à celle du réacteur seul. Les flammes normales sont très lumineuses et sont identiques dans les deux cas : leur teinte vire de l'orangé au bleu violet lorsque la température critique croît. Au cours de l'oxydation lente, si l'on n'est pas trop éloigné de la limite critique, le fil de platine rougit, étant porté à une température supérieure à celle du réacteur par suite de la chaleur dégagée par la réaction ; la température du fil passe par un maximum qui coïncide avec la naissance de la flamme.

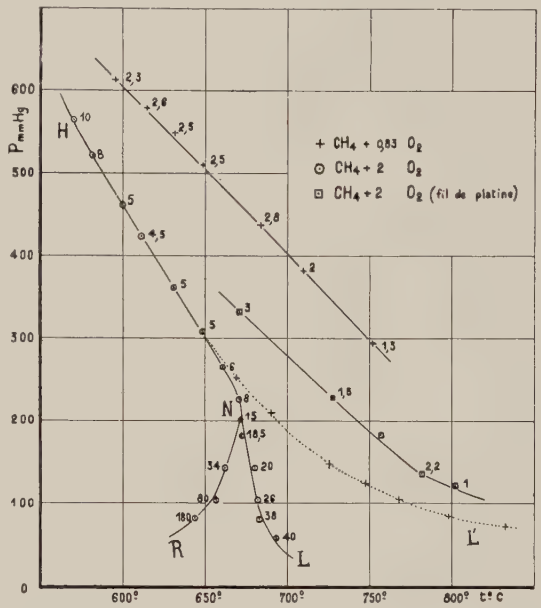


Fig. III, C, 12.

Si l'on examine la courbe d'inflammation de $CH_4 + 2\ O_2$ (fig. III, C, 12) en tenant compte de tout ce qui précède, on constate que dans le domaine RNL, on a des flammes qui possèdent toutes les caractéristiques des flammes à long retard. A droite de HNL et pour des températures supérieures à 670° C, les flammes ont l'apparence des flammes normales, mais les enregistrements montrent que la vitesse d'oxydation initiale commence par croître pour atteindre une valeur constante, la flamme n'apparaissant d'ailleurs qu'au bout d'un intervalle de temps plus ou moins long. Au-dessous de 610° C (point pour lequel le retard critique est minimum), les enregistrements montrent que la réaction est du type auto-accéléré ; on a affaire ici aux flammes normales. Les limites correspondantes permettent d'extrapoler la courbe vers les hautes températures (courbe en pointillé) et, par suite, la courbe serait le lieu de transition entre les deux types de flammes normales ; mais des expériences anciennes (156 *a*) infirment ce point de vue. D'après ce qui a déjà été dit pour la limite NL, dans le domaine à droite de NL, le phénomène évolue d'une façon continue. Il y a donc interférence entre les mécanismes d'oxydation des flammes normales et des flammes à long retard au-dessus de 610° C et l'on obtient un nouveau type de flamme normale. Sa limite critique au-dessus de 670° C (température du point N) est mal définie et, dans la mesure où l'on peut encore parler d'une limite, elle se localise au voisinage de NL. De toute façon, au-dessus de 700° C, elle coïncide avec la limite inférieure des flammes à long retard. Nous retrouvons ici le fait déjà signalé pour les hydrocarbures supérieurs, qu'au-dessus de 680° — 700° C, il devient pratiquement impossible de mettre en évidence la discontinuité entre la flamme normale et la flamme à long retard ; dans ce cas, nous

avons donc affaire à une flamme du même type que celle du méthane. Pour les mélanges CH_4-O_2 qui donnent des flammes à long retard, la courbe HL′ n'existe pas au-dessus de 670° C ; il est vraisemblable qu'il en est de même entre 610°-670° C, vue l'allure des courbes d'inflammation des mélanges CO-O_2. L'incertitude qui subsiste relativement à ce dernier fait ne pourrait être levée que par des expériences très difficiles.

Mélange hexane-air à 2 %.

Ce mélange a été étudié dans les mêmes conditions que celui qui précède et l'on obtient des résultats identiques. Pour les flammes normales, les deux courbes (fig. III, C, 13) avec et sans fil ont la même allure et les retards critiques décroissent lorsque la température augmente. Ceci est conforme au point de vue que nous avons adopté pour calculer la courbe d'inflammation normale du méthane. Les flammes normales ont une teinte bleu clair, mais, au voisinage de la limite critique, dans le cas du fil de platine, elles sont bleues et très peu lumineuses. On constate comme pour CH_4 que le fil rougit au cours de l'oxydation lente ou de la réaction préflamme, mais pour l'hexane ce domaine est plus étendu.

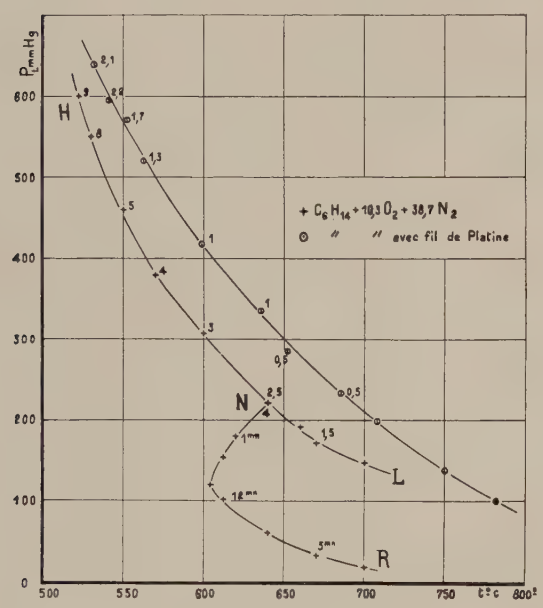


Fig. III, C, 13.

5. Mécanisme des flammes à long retard.

Les flammes à long retard sont en général caractérisées par une diminution de la pression ; mais, dans certains cas, on peut aussi avoir une augmentation. L'examen des enregistrements montre que le processus primaire d'oxydation de l'hydrocarbure correspond, soit à la réaction auto-accélérée (flamme normale), soit à la courbe en S (oxydation lente) et que la flamme à long retard n'apparaît toujours qu'après cette courbe, c'est-à-dire lorsque la majeure partie du combustible initial a été oxydé. Le mécanisme d'oxydation de l'hydrocarbure est complexe. L'initiation de la réaction se fait par des radicaux libres qui conduisent à la formation de substances intermédiaires stables ou instables, qui elles-mêmes s'oxydent par étapes successives pour donner les produits finals. Suivant les conditions expérimentales, l'oxydation pourra donc s'arrêter à un stade très éloigné de l'état final. Parmi les substances intermédiaires qui sont instables au-dessus de 500° C, on trouve des aldéhydes, des cétones, des acides, etc... En particulier, la décomposition des aldéhydes peut être schématisée par les réactions :

$$\begin{aligned} RCHO &\rightarrow RH + CO \\ RCHO &\rightarrow R + CHO \\ CHO &\rightarrow CO + H \end{aligned}$$

où R représente un radical alkyl ou un atome d'hydrogène. Le mélange gazeux après la courbe en S contient, à côté de petites quantités du carbure initial, des corps relativement stables tels que l'hydrogène, l'oxyde de carbone et des hydrocarbures inférieurs, en plus du gaz carbonique et de la vapeur d'eau (86, 241). Par exemple, pour le mélange $CH_4 + 2\ O_2$ à 640° C et pour une pression initiale de

86 mm Hg, VANPÉE et FALLY ont montré que la composition du mélange avant l'apparition de la flamme à long retard est : H_2, 2,9 % ; CH_4, 3,7 % ; C_2H_6, 0,5 % ; CO, 14,8 % ; CO_2, 9,9 % ; O_2, 17,8 %; H_2O, 50,2 %. La majeure partie du gaz combustible est donc de l'oxyde de carbone. La péninsule des flammes à long retard ne peut correspondre à l'inflammation d'un hydrocarbure : ni à un hydrocarbure inférieur qui s'oxyde plus difficilement que le carbure initial, ni à celui-ci ; il faut donc l'attribuer, soit à H_2, soit à CO ou mieux au mélange des deux. On sait (31) que l'hydrogène joue un rôle prépondérant dans le mécanisme d'inflammation des mélanges mixtes d'hydrogène et d'oxyde de carbone et, par suite, la péninsule de ces derniers est située entre celle de l'hydrogène et celle de l'oxyde de carbone. Dans nos expériences, la péninsule est toujours plus proche de celle du CO que de celle de H_2 ; mais la température critique de son extrémité est d'autant plus basse que l'hydrocarbure inital s'oxyde plus facilement. Les retards des flammes des mélanges secs ou humides d'oxyde de carbone et d'hydrogène avec l'air ou l'oxygène sont faibles dans toute la péninsule. Pour les flammes à long retard, on devrait donc avoir l'inflammation dès que la pression de H_2 ou de CO ou la somme des deux atteint la valeur critique, c'est-à-dire au cours ou à la fin de la courbe en S ; mais de toute façon, le retard ne devrait pas avoir des valeurs aussi élevées que celles que l'on observe, sauf si l'on admet que la ramification des chaînes est fortement inhibée en phase gazeuse. En effet, on sait que la deuxième limite critique est obtenue lorsque le coefficient de ramification est égal au coefficient de rupture en phase gazeuse et qu'elle est indépendante des parois et du diamètre du réacteur. L'hydrogène et la vapeur d'eau sont des promoteurs de la réaction d'oxydation de CO ; de même, le gaz carbonique est un promoteur ou un inhibiteur faible. D'un autre côté, on sait (105) que l'inflammation de l'hydrogène est inhibée lorsque la concentration de vapeur d'eau est élevée ; il en est de même pour l'oxyde de carbone (109). Dans notre cas, si on avait affaire à cette inhibition, on ne pourrait jamais avoir de flammes à long retard, car, au fur et à mesure que la réaction d'oxydation du carbure initial progresse, la quantité de vapeur d'eau croît. Il faut donc supposer que dans le mélange gazeux, après la courbe en S, seuls les hydrocarbures (hydrocarbure initial ou hydrocarbures inférieurs) sont responsables de l'action inhibitrice énergique observée sur les flammes à long retard.

Les mécanismes d'inflammation de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone humide et des mélanges mixtes H_2-CO font intervenir les mêmes centres actifs et, par suite, le mode d'action des inhibiteurs sera le même dans ces trois cas. Il importe peu que ce soit l'hydrogène ou l'oxyde de carbone qui s'enflamme en premier pour donner naissance à la flamme à long retard, car le mécanisme est le même dans les deux cas. En effet, avec H_2 et CO, on a les suites de réactions (133 *a*) :

$OH + H_2$	$\rightarrow$	$H_2O + H$	[1]	$OH + CO$	$\rightarrow$	$CO_2 + H$	[1′]
$H + O_2$	$\rightarrow$	$OH + O$	[2]	$H + O_2$	$\rightarrow$	$OH + O$	[2]
$O + H_2$	$\rightarrow$	$OH + H$	[3]	$O + H_2$	$\rightarrow$	$OH + H$	[3]
$H + O_2 + M$	$\rightarrow$	$HO_2 + M$	[4]	$H + O_2 + M$	$\rightarrow$	$HO_2 + M$	[4]
$HO_2 + H_2$	$\rightarrow$	$H_2O_2 + H$	[5]	$O + O_2 + M$	$\rightarrow$	$O_3 + M$	[4′]
HO_2	$\rightarrow$	destruction	[6]	$HO_2 + CO$	$\rightarrow$	$CO_2 + OH$	[5′]
				HO_2	$\rightarrow$	destruction	[6]

L'étude (15, 16, 131, 132, 241) de l'influence des hydrocarbures sur la seconde limite d'inflammation des mélanges H_2-O_2 montre qu'ils agissent comme inhibiteurs et que l'efficacité augmente avec le poids moléculaire. La réaction de l'hydrocarbure RH sur les centres actifs H, O, OH produit la rupture de la chaîne. D'après les schémas réactionnels qui précèdent, on doit avoir dans notre cas un mécanisme de rupture identique. On peut donc écrire les équations :

$$H\cdot + RH \rightarrow R\cdot + H_2 \qquad [7]$$
$$\cdot OH + RH \rightarrow R\cdot + H_2O \qquad [7']$$
$$\cdot O + RH \rightarrow R'\colon + H_2O \qquad [7'']$$

La réaction 7″ donne un radical bivalent R′: car l'équation $\cdot O + RH \rightarrow R\cdot + OH$ est une réaction de ramification et non de rupture. D'autre part, le processus de rupture des chaînes est indépendant (16) de la pression, ce qui élimine la possibilité de destruction du radical (R, R′) par la surface du réacteur ou par une réaction avec l'hydrogène. On a la réaction :

$$R\cdot + O_2 \rightarrow R'' = CH_2 + HO_2\cdot \qquad [8]$$

qui correspond à la destruction du radical, car les réactions

$$\begin{array}{lll} R\cdot + O_2 & \rightarrow & R''CHO + \cdot OH \\ R\cdot & \rightarrow & R''' = CH_2 + \cdot CH_3 \text{ (décomposition)} \end{array}$$

conduisent à la ramification ; donc elles sont négligeables devant l'équation 8. Pour tous les hydrocarbures (méthane compris), on observe une inhibition partielle (16) des mélanges H_2—CO, la pression critique d'inflammation étant une fonction linéaire de la concentration de l'inhibiteur ; mais pour le méthane, il existe une concentration critique au-delà de laquelle l'inhibition est totale. Cette action doit être attribuée à la formaldéhyde qui se forme au cours de l'oxydation lente du méthane, car cette substance est un inhibiteur beaucoup plus puissant que les hydrocarbures. D'ailleurs, leur oxydation produit aussi de la formaldéhyde et, par suite, l'inhibition pourra être totale. La flamme à long retard ne peut donc apparaître que lorsque la formaldéhyde sera complètement oxydée. Avec le méthane, on peut donc invoquer les réactions de rupture (131, 241) :

$$\left.\begin{array}{l} CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O \\ CH_3 + O_2 \rightarrow HCHO + OH \rightarrow H_2O + CHO \end{array}\right\} \qquad [9]$$

$$CH_4 + O \rightarrow CH_2 + H_2O \qquad [10]$$

$$CH_4 + O \rightarrow HCHO + H_2 \qquad [11]$$

$$HCHO + H \rightarrow H_2 + CHO \qquad [12]$$

$$HCHO + O \rightarrow CO + H_2O \qquad [13]$$

Les radicaux, CH_2, CHO, peuvent favoriser la propagation de la chaîne, mais l'expérience montre qu'ils donnent principalement des réactions de rupture. Dans le cas où l'on admet que c'est la formaldéhyde qui inhibe la naissance des flammes à long retard, les réactions de rupture sont analogues à 7, 7′, 7″ et il suffit de remplacer RH par HCHO. La pression critique d'inflammation des flammes à long retard peut en principe se calculer, si l'on connaît la composition du mélange ternaire H_2-CO-RH, un peu avant la naissance de la flamme. En effet, à partir du système d'équations 1, 1′, 2, 3, 4, 4′, 5, 5′, 6, 7, 7′, 7″ et 8, il suffit d'écrire que les concentrations des centres actifs H, OH, O, HO_2 et R restent constantes. On a les équations :

$$\frac{d(H)}{dt} = \frac{d(OH)}{dt} = \frac{d(O)}{dt} = \frac{d(HO_2)}{dt} = \frac{d(R)}{dt} = 0$$

De là, on tire une relation entre la concentration (M) et les concentrations des constituants du mélange ; comme (M) est proportionnelle à la pression critique, on a donc cette dernière. Tout ce qui précède permet de prévoir une flamme à long retard ou une oxydation lente et, comme le mélange contient suffisamment d'oxygène, tous les gaz combustibles doivent être transformés en CO_2 et H_2O.

Dans ce mécanisme, rien ne conduit à prévoir l'existence des flammes multiples à long retard ou des cascades. Nous avons vu qu'il y a une contraction après une flamme à long retard ou après l'oxydation lente correspondante : par suite, une faible partie du mélange gazeux initial qui se trouve dans

l'espace nuisible extérieur au réacteur peut alors pénétrer dans celui-ci. Dans ces conditions, on peut avoir une inhibition partielle de la flamme ou de l'oxydation et le mélange gazeux ne sera que partiellement brûlé. Après un intervalle de temps plus ou moins long, l'inhibiteur s'oxydant, la réaction pourra de nouveau démarrer et une flamme ou une oxydation lente pourra de nouveau apparaître Celle-ci provoque une contraction plus faible que dans le premier cas et l'on introduit de nouveau des gaz de l'espace extérieur au réacteur, ce qui produit une nouvelle inhibition. Ce processus périodique se répétera tant qu'il y aura des gaz combustibles dans le réacteur. On obtient donc des flammes multiples ou des oxydations lentes qui produisent des contractions qui vont en décroissant ; c'est ce que confirme l'expérience. Si le point de vue que nous venons de développer est exact, il suffit d'isoler le réacteur de l'espace nuisible pour supprimer les flammes multiples et les cascades. Dans ce but, nous avons modifié notre appareil en plaçant une soupape sur le tube d'entrée du réacteur (57). Après avoir introduit le mélange gazeux dans celui-ci, on ferme la soupape, puis l'on vide l'espace nuisible et l'on y introduit un gaz inerte à la même pression que celle du mélange initial. Cette façon de procéder ne peut pas perturber la réaction en cours dans le réacteur. Dans ces conditions, après réouverture de la soupape, on n'observe toujours qu'une seule flamme à long retard ou une seule oxydation lente. De plus, cette expérience montre que l'inhibition est bien due à l'hydrocarbure initial ou à un de ses produits d'oxydation. Dans des conditions très différentes, d'autres auteurs (10, 67) ont aussi observé l'inflammation périodique des mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène et les mécanismes proposés, quoique basés sur des réactions différentes des nôtres, font aussi appel à l'apparition périodique d'un inhibiteur ou d'un promoteur.

Comme nous venons de le voir, les flammes à long retard des hydrocarbures sont les flammes des mélanges mixtes d'oxyde de carbone et d'hydrogène qui contiennent en outre des impuretés. Leurs courbes d'inflammation sont analogues à celles de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone et elles présentent pour une température donnée trois limites d'inflammation. Sur les figures III, C, 4, et III, C, 12, on constate que la courbe d'inflammation normale du méthane coupe ou plutôt se raccorde à celle des flammes à long retard en un point situé entre N et H, c'est-à-dire sur la troisième limite (voir les courbes de Vanpée et Fally) (241 *a*). Pour les hydrocarbures supérieurs (fig. III, C, 1, 2, 3), la courbe d'inflammation normale HL coupe toujours celle des flammes à long retard sur la deuxième limite. La discontinuité entre la flamme normale et la flamme à long retard est toujours très nette, ce qui permet de mettre en évidence la limite NL. Nous voyons que le comportement particulier du méthane tient au fait que sa courbe d'inflammation est localisée à des pressions et des températures beaucoup plus élevées que celles des autres hydrocarbures.

Ces faits peuvent être généralisés. En effet, si, avec un corps composé, l'oxydation lente conduit à un ou plusieurs produits intermédiaires relativement stables, susceptibles de s'enflammer et dont l'inflammation est totalement inhibée par de faibles quantités du corps initial ou d'un produit d'oxydation intermédiaire, on devra observer dans ces conditions des flammes à long retard dès que l'inhibiteur sera oxydé. Si le corps intermédiaire qui s'enflamme présente une péninsule, nous retrouverons des courbes semblables à celles des hydrocarbures. En particulier avec l'hydrazine (90), on observe des flammes à long retard ; la disposition des courbes d'inflammation est identique à celle des hydrocarbures supérieurs. Dans ce cas, la péninsule est due à l'hydrogène, l'inhibiteur étant l'hydrazine. Et, d'une façon générale, on peut concevoir des flammes à long retard qui font intervenir des corps autres que l'hydrogène et l'oxyde de carbone.

6. Mécanisme d'inflammation du méthane à très haute température.

Au-dessus de 650° C, l'inflammation des mélanges de méthane et d'oxygène est plus aisée avec ceux qui contiennent un excès d'oxygène ; c'est le contraire pour les basses températures. L'oxygène doit donc jouer un rôle prépondérant dans le mécanisme à haute température. D'un autre côté, nous avons

déjà vu qu'il y a interférence entre le mécanisme d'inflammation normale et celui des flammes à long retard. Avec le méthane, les expériences (108, 242) faites à haute température montrent qu'il joue le rôle d'un inhibiteur vis-à-vis de sa propre combustion ; par suite, la rupture des chaînes doit se faire en phase gazeuse. Le mécanisme d'oxydation du méthane à basse température est bien connu (165, 133 *c*) ; nous en donnerons ici un schéma simplifié qui permet de rendre compte qualitativement de l'influence de la concentration du méthane sur la vitesse de réaction. Le schéma réactionnel à haute température est analogue au précédent, mais il fait intervenir, à la place des radicaux OH, CH_3, les centres actifs O et CH_2 (202 *a*) et il permet de se rendre compte de l'influence de l'oxygène sur la vitesse de réaction. Les processus d'initiation sont obscurs ; tout ce que l'on sait est que la formaldéhyde joue un rôle important ; dans ce qui suit, on suppose dans un cas que l'on obtient des radicaux OH et dans l'autre des atomes d'oxygène sans spécifier les mécanismes. Dans ces conditions, on peut représenter l'oxydation du méthane à basse et à haute température par les deux schémas réactionnels suivants :

$CH_4 + O_2$	$\rightarrow$	$CH_2O \rightarrow OH$	[1]	$CH_4 + O_2$	$\rightarrow$	CH_2O	$\rightarrow$	O	[1′]
$OH + CH_4$	$\rightarrow$	$H_2O + CH_3$	[2]	$O + CH_4$	$\rightarrow$	H_2O		$+ CH_2$	[2′]
$CH_3 + O_2$	$\rightarrow$	$CH_2O + OH$	[3]	$CH_2 + O_2$	$\rightarrow$	CH_2O		$+ O$	[3′]
OH + surface	$\rightarrow$	rupture	[4]	$CH_2 + CH_4$	$\rightarrow$	rupture			[4′]

Si l'on admet le principe de l'état stationnaire des concentrations des centres actifs et que les vitesses d'oxydation du méthane sont pratiquement égales à celles des vitesses de propagation, on obtient les deux équations :

$$W_1 \backsim k_2(OH)\ (CH_4) = \frac{k_1\, k_2}{k_4}\ (O_2)\ (CH_4)^2$$

$$W_2 \backsim k_2'\ (O)\ (CH_4) = \frac{k_1'}{k_4'}\ (O_2)\ [k_3'\ (O_2) + k_4'\ (CH_4)]$$

L'étude de W_1 et W_2 montre que W_1 passe par un maximum pour $(CH_4) = 66$ %, c'est-à-dire pour un mélange qui contient un excès de combustible, tandis que W_2 est maximum pour des valeurs de (CH_4) comprises entre 0 et 50 %. La position du maximum dans ce cas dépend des valeurs de k_4' et k_3'. Si $2\, k_3' < k_4' < 4\, k_3'$, le maximum de vitesse est atteint pour des mélanges ayant une concentration de (CH_4) comprise entre 0 et 33 %, c'est-à-dire des mélanges qui contiennent un excès d'oxygène. Ces mélanges s'enflamment donc plus facilement, c'est d'ailleurs ce que donnent les expériences.

Les deux mécanismes simples que nous venons de donner interfèrent dans l'intervalle de température 500°-700° C pour donner un mécanisme complexe qui fera intervenir les deux espèces de chaînes. On peut prendre, pour réaction d'initiation, une réaction du type $CH_4 + O_2 = CH_3 + HO_2$; mais en général, pour le méthane, on préfère utiliser une réaction d'initiation qui fait intervenir les radicaux OH. De toute façon, il importe peu que ce soit les radicaux CH_3 ou OH qui interviennent en premier, car ils sont liés par la chaîne de propagation ; par suite, on obtient des expressions pour la vitesse de réaction qui sont semblables et qui conduisent aux mêmes résultats. Dans ces conditions, on peut écrire la suite de réactions :

$CH_4 + O_2$	$\rightarrow$	$CH_2O \rightarrow OH$	[1]
$OH + CH_4$	$\rightarrow$	$H_2O + CH_3$	[2]
$CH_3 + O_2$	$\rightarrow$	$CH_2O + OH$	[3]
$CH_3 + O_2$	$\rightarrow$	$CH_2 + HO_2$	[4]

$$\begin{array}{lcll} CH_2 + O_2 & \rightarrow & CH_2O + O & [5] \\ O + CH_4 & \rightarrow & CH_2 + H_2O & [6] \\ OH + \text{surface} & \rightarrow & \text{rupture} & [7] \\ O + \text{surface} & \rightarrow & \text{rupture} & [7'] \\ HO_2 + \text{surface} & \rightarrow & \text{rupture} & [7''] \\ CH_2 + CH_4 & \rightarrow & \text{rupture} & [8] \end{array}$$

On applique à ce schéma le principe de l'état stationnaire des concentrations des radicaux OH, CH_3, O, CH_2 et HO_2, et on déduit du système d'équations leur concentration. La vitesse d'oxydation du méthane est donnée par l'équation :

$$W = -\frac{d(CH_4)}{dt} = k_1 (CH_4)(O_2) + k_2 (OH)(CH_4) + k_6 (O)(CH_4) + k_8 (CH_2)(CH_4)$$

Si on pose :

$$A = k_6 k_8 (CH_4)^2 + k_7' k_8 (CH_4) + k_5 k_7 (O_2)$$
$$B = (k_3 + k_4) k_7 + k_2 k_4 (CH_4)$$

On a pour la vitesse W l'expression :

$$W = k_1 (CH_4)(O_2) + \frac{k_1 k_2 (k_3 + k_4)(O_2)(CH_4)^2}{B} +$$
$$+ \frac{k_1 k_2 k_4 [k_5 k_6 (O_2) + k_8 k_6 (CH_4) + k_7' k_8] (O_2)(CH_4)^3}{A \cdot B}$$

Cette équation compliquée ne peut pas être discutée dans le cas général mais dans des cas particuliers, elle permet d'obtenir des résultats conformes aux expériences. En effet, dans le cas où l'on admet que la rupture des chaînes se fait uniquement en phase gazeuse, c'est-à-dire que : $k_7 = k_7' = 0$, on obtient une équation relativement simple. On a dans ce cas :

$$A = k_6 k_8 (CH_4)^2 \qquad B = k_2 k_4 (CH_4)$$

et pour la vitesse d'oxydation l'expression :

$$W = \left[1 + k_1 \left(2 + \frac{k_3}{k_4}\right)\right] (CH_4)(O_2) + \frac{k_5}{k_8} (O_2)^2$$

Si l'on pose :

$$a = \frac{k_5}{k_8} \quad \text{et} \quad b = \frac{k_8}{k_4 k_5} \left[k_1 k_3 + k_4 (1 + 2 k_1)\right]$$

On a :

$$W = a (O_2) [(O_2) + b (CH_4)]$$

W passe par un maximum pour $\frac{dW}{d(CH_4)} = 0$.

En effet on trouve que :

$$\frac{dW}{d(CH_4)} = a (b - 2) - 2 a (b - 1)(CH_4) = 0$$

pour

$$(CH_4)_{max} = \frac{b - 2}{2 (b - 1)} \text{ avec } b > 2$$

et par suite

$$0 < (CH_4)_{max} < 0{,}5$$

La vitesse maximum est égale à :

$$W_{max} = \frac{a\,b}{4\,(b-1)} = \frac{a}{2}\,[1 - (CH_4)_{max}]$$

Pour $2 < b < 4$, la vitesse est maximum pour les mélanges qui contiennent un excès d'oxygène. Dans le cas où $b > 4$, la vitesse est maximum pour les mélanges riches. Les coefficients k_4, k_5 ont des valeurs très petites à basse température, mais ils augmentent avec la température et par suite b décroît avec cette dernière. Il résulte de là que la concentration, pour laquelle la vitesse d'oxydation est maximum, décroît de 50 % à des valeurs inférieures à celle du mélange stoechiométrique lorsque la température croît. Dans les mêmes conditions, la vitesse maximum croît de $\left(\frac{a}{4}\right)$ à $\left(\frac{a}{2}\right)$. Lorsque la pression totale du mélange gazeux augmente, il en est de même de la vitesse de réaction et, pour une certaine valeur critique, le mélange s'enflamme. Le mélange dont la vitesse est maximum est donc le plus inflammable, c'est-à-dire qu'à haute température l'inflammation sera plus facile avec les mélanges pauvres tandis qu'à basse température ce sera pour les mélanges riches. Le schéma réactionnel que nous avons proposé conduit donc à des résultats en accord qualitatif avec les faits observés. Nous avons posé $k_7' = 0$, mais il est évident que, pour les mélanges qui contiennent un grand excès d'oxygène, cette condition n'est plus valable ; par suite, on ne peut pas extrapoler les résultats à ces concentrations. Si l'on veut étudier ce problème, il suffit d'appliquer l'équation générale en posant $k_7 = 0$.

7. Oxydation lente avec fil de platine.

Mélange $CH_4 + 2\,O_2$.

Les enregistrements des variations de pression en fonction du temps, représentés sur la figure III, C,14, ont été obtenus avec et sans fil de platine pour une pression initiale de 200 mm Hg et diverses températures choisies de façon à être suffisamment éloignées de la courbe d'inflammation afin d'éviter les explosions. Sur la figure, l'origine des Δ P n'est pas précisée, car l'échauffement initial du mélange gazeux produit une variation de pression qui ne devient négligeable qu'après 2 s. Avec le fil de platine, l'évolution de l'oxydation est d'autant plus rapide que la température est élevée et, pour des températures croissantes, on obtient les enregistrements 1, 2, 4, 6, 8, qui ont tous la même allure. Ils montrent que la pression dans le réacteur croît rapidement, se stabilise, puis décroît. Pour ces enregistrements, les conditions initiales sont telles que l'on se trouve très éloigné de la courbe d'inflammation ; par suite le fil de platine ne rougit pas et l'on n'observe aucune irrégularité sur les enregistrements dans la partie qui correspond à l'augmentation de pression. D'un autre côté, on constate que la diminution de pression n'apparaît que lorsque la vapeur d'eau formée au cours de l'oxydation se condense dans les tubes froids exté-

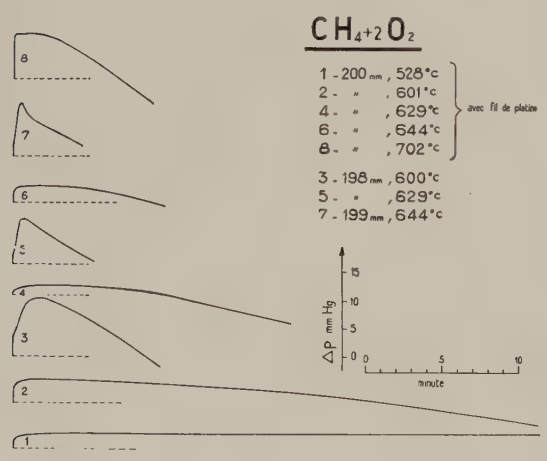


Fig. III, C, 14.

rieurs au réacteur. Par des expériences faites dans des conditions identiques à celles des enregistrements, on montre que le temps nécessaire à la vapeur d'eau pour diffuser du réacteur vers la partie froide du tube extérieur est de 2 à 3 s. Dans la mesure où ce temps peut être négligé, on peut prendre celui qui correspond au début de la contraction comme étant le temps nécessaire pour atteindre dans le réacteur la pression de vapeur d'eau saturante à la température des tubes extérieurs. De là, on doit conclure que la stabilisation de la pression sur les enregistrements correspond à un processus d'oxydation qui se fait sans variation du nombre des molécules. La réaction $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ doit être la plus probable, mais cela n'exclut pas la possibilité de passer par des intermédiaires instables et d'avoir une suite de réactions rapides telles que :

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O \,;\, CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

La vitesse de contraction croît lentement ; elle atteint une valeur constante d'autant plus élevée que la température initiale est grande et le régime transitoire est franchi plus rapidement aux hautes températures. Au-dessus de 500° C, l'oxydation catalytique de CO et H_2 en présence de platine est totale ; ces deux corps ne peuvent donc pas s'accumuler dans le mélange gazeux ; par suite, la vitesse de contraction en régime stationnaire représente la vitesse de formation de vapeur d'eau. Cette dernière est égale au double de la vitesse d'oxydation du méthane si l'on se base sur l'équation stoechiométrique. Les enregistrements 3, 5, 7, donnent les variations de pression au cours de l'oxydation lente (sans fil) du mélange $CH_4 + 2O_2$. Ils ont l'allure classique. La pression augmente (courbe en S avec formation CO, H_2, H_2O...), atteint un maximum, puis décroît (courbe en S inversé, oxydation de CO, H_2). Le début de la contraction correspond à l'oxydation de CO et H_2 ; mais, dès que la vapeur d'eau formée au cours de l'oxydation atteint la pression de vapeur saturante, il y a condensation dans le tube extérieur au réacteur et la courbe en S inversé se trouve plus ou moins déformée (portion de droite). Sur 3 et 5, on n'observe que la première partie du S inversé, tandis que sur 7 il est relativement bien marqué. Pour une pression donnée, on constate sur 3, 5, 7, que l'oxydation évolue, d'autant plus rapidement que la température est élevée. La comparaison des enregistrements 2 et 3, 4 et 5, 6 et 7 obtenus dans les mêmes conditions de pression et de température met bien en évidence la différence des processus d'oxydation de $CH_4 + 2O_2$ avec et sans fil de platine.

Mélange hexane-air à 2 %.

Sur les figures (III, C, 15 et 16) on donne les enregistrements obtenus avec le fil de platine dans les domaines des flammes normales, de l'oxydation lente et des flammes froides. Les enregistrements sur la figure (III, C, 15) correspondent, soit à l'oxydation lente, soit à la flamme normale. Sur 1, après l'admission, le fil de platine rougit pendant une durée d'environ 5 à 6 s (échauffement dû à la réaction), ce qui correspond au maximum aigu initial qui est suivi d'une légère contraction due au refroidissement des gaz ; puis la pression augmente et tend vers une valeur stationnaire (1er palier). Au bout d'un certain intervalle de temps, la pression croît de nouveau, atteint une valeur maximum, et décroît. La contraction est due à la condensation dans le tube extérieur au réacteur de la vapeur d'eau provenant de l'oxydation du carbure. Pour 2, on observe les mêmes faits que pour 1, mais la variation de pression après le palier apparaît au bout d'un temps plus long. Pour 3, on a une flamme bleue qui donne un maximum aigu analogue à ceux de 1 et 2. Après la flamme, la pression croît et tend vers une valeur constante ; mais dans ce cas il n'y a pas de contraction finale. Les enregistrements 4 et 5 (pression 550 mm Hg) correspondent aux mêmes températures que 1 et 2 (pression 400) et ils ont la même allure, mais ici les deux montées en pression après le maximum initial sont plus grandes et le palier qui les sépare tend à disparaître lorsque la température croît. La comparaison de 3 et 5 montre que, pour des températures élevées, l'oxydation se fait en une seule étape après la flamme avec

accroissement du nombre des molécules. La contraction finale n'apparaît que si la pression initiale du mélange est suffisamment élevée pour que, dans les produits finals, la pression de vapeur d'eau soit supérieure à celle de la vapeur saturante à la température du tube extérieur au réacteur. La série d'enregistrements (fig. III, C, 16) situés sur l'isobare 500 correspond au domaine des flammes froides et de l'oxydation lente de flamme normale. Dans le cas de 1, on a une flamme froide complexe ; l'observation visuelle distingue deux lueurs séparées par un intervalle d'une seconde ; mais le fil de platine ne rougit pas. Après cette flamme, la pression croît, atteint une valeur constante et décroît (condensation H_2O). Sur 2, la flamme froide ne peut être représentée, son retard étant inférieur à 0,5 s. Après cette flamme, la pression croît et l'on observe trois variations rapides de pression séparées par des paliers mal définis (le fil ne rougit pas), puis la pression se stabilise. Au bout de 14 mn la pression croît de nouveau, se stabilise et décroît (condensation H_2O). Au cours de l'enregistrement 3, la flamme froide apparaît dans

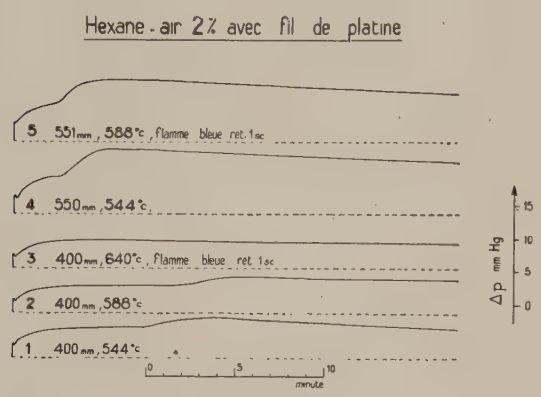


FIG. III, C, 15.

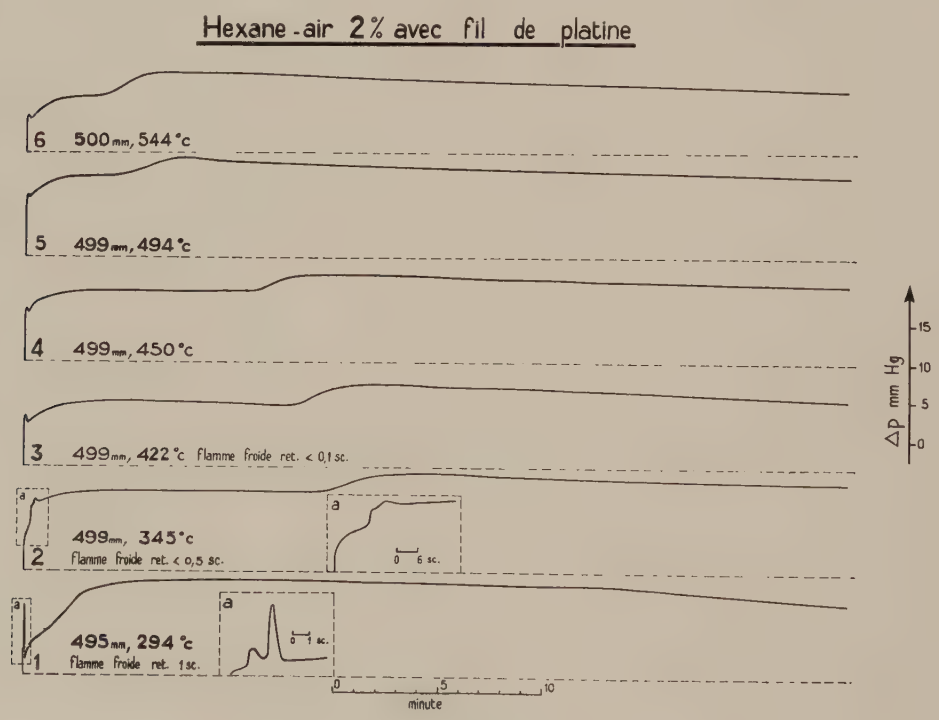


FIG. III, C, 16.

l'admission. Sur l'enregistrement, le maximum aigu que l'on observe correspond à une oxydation rapide pendant laquelle le fil de platine rougit (durée 7 s). Ultérieurement, il y a deux augmen-

tations continues de pression séparées par un palier et ensuite, après stabilisation, la pression décroît (condensation H_2O). Les enregistrements 4, 5, 6, ont la même allure que 3 et ceux de la figure III, C, 15. La comparaison de 2, 3, 4, 5 et 6 montre que le palier devient de plus en plus court lorsque la température initiale augmente et, au-dessus de 600° C, les enregistrements sont du même type que 3 (fig. III, C, 15). Il est bien évident que, dans la phase où l'oxydation est rapide, le filament de platine est toujours porté à des températures supérieures à celle du réacteur, quoique dans certains cas il ne rougisse pas.

Dans ces enregistrements de longue durée, le mélange initial qui se trouve dans les tubes extérieurs au réacteur, diffuse vers lui et pourrait être responsable des variations successives de pression. Il n'en est pas ainsi, en effet, si l'on isole le réacteur et que l'on substitue de l'argon au mélange initial; le réacteur étant remis en circuit, on obtient toujours les mêmes enregistrements. Dans ces expériences, l'hydrocarbure utilisé est de l'hexane normal pur de synthèse. Des expériences ultérieures faites avec de l'hexane normal « research grade » de la *Phillips Petroleum Company* (99,7 % hexane *n*, impureté principale étant du méthylcyclopentane) montrent que les enregistrements obtenus avec le mélange à 2 % pour une pression de 500 mm Hg et une température de 540° C sont du type 3 (fig. III, C, 15). Pour obtenir des enregistrements analogues à ceux de la figure III, C, 16, il faut pour 500 mm Hg que la température initiale soit inférieure à 360° C. L'allure des enregistrements dépend de la pureté du carbure utilisé; dans le cas de l'oxydation avec le fil de platine, il semble que le corps pur s'oxyde plus difficilement que s'il contient des impuretés et l'oxydation est une réaction en deux stades.

III, D. Volume d'inflammation (pression, température, concentration).

Les températures d'inflammation des mélanges gazeux combustibles dépendent de la méthode utilisée (statique, dynamique, adiabatique, etc...) et d'un certain nombre de paramètres tels que la pression P, la concentration C, les dimensions et la nature du réacteur. En général, le choix de la méthode impose l'appareillage et, pour un réacteur donné, on fixe soit la concentration et l'on détermine le diagramme $P = f(T)$, soit la température et l'on détermine la courbe $P = f(C)$. A l'aide de ces deux espèces de diagrammes, il est facile d'obtenir le volume d'inflammation limité par la surface $F(T, P, C) = 0$. Dans ce qui précède, les diagrammes ont toujours été obtenus à concentration constante, mais, comme nous avons étudié plusieurs concentrations, il est possible de déterminer le volume d'inflammation.

1. Méthane-oxygène.

Nous avons montré dans le chapitre (III, C) que la péninsule d'inflammation obtenue à haute température n'a rien de commun avec la courbe normale d'inflammation de l'hydrocarbure initial. On ne doit donc pas tenir compte de ce domaine lorsque l'on compare les courbes d'inflammation de divers mélanges. Les courbes obtenues avec $CH_4 + 0{,}83\ O_2$ (54,6 %) et $CH_4 + 2O_2$ (33,3 %) sont représentées sur la figure III, C, 12. On constate que, pour des températures élevées ($> 550°$ C), le mélange stoechiométrique (courbe HL') s'enflamme beaucoup plus facilement que celui à 54,6 %. C'est avec les mélanges voisins de 33 % ou même inférieurs à cette concentration que la pression critique est minimum pour une température donnée. La différence des pressions critiques, pour ces deux mélanges, augmente lorsque la température croît. D'après l'inclinaison des courbes, on peut prévoir pour des températures inférieures à 550° C que le mélange à 54 % s'enflamme plus facilement que celui à 33 %. En effet, les résultats obtenus par d'autres auteurs (156 *a*, 241) confirment ce point de vue et d'autre part, ils ont montré que, pour des températures supérieures à 600° C, ce sont les mélanges qui contiennent un excès d'oxygène par rapport au stoechiométrique, qui s'enflamment le

plus facilement. A 650° C, l'inflammation est la plus facile avec le mélange à 10 % de méthane ; pour des concentrations plus faibles, l'inflammation devient alors plus difficile. L'étude de l'inflammation dans la péninsule montre que c'est pour $CH_4 + 9O_2$ (10 %) que l'inflammation secondaire due à CO est la plus facile, ce qui indique bien que, sur une partie de la courbe HN, la réaction secondaire interfère avec la réaction d'inflammation du méthane. Pour les mélanges méthane-oxygène, il n'a pas été possible, même pour des pressions très élevées, de mettre en évidence une péninsule à basse température caractéristique des flammes froides.

2. Éthane-oxygène.

Les courbes d'inflammation représentées sur la figure III, D, 1 correspondent aux deux mélanges $C_2H_6 + 3{,}76\ O_2$ (21 %) et $C_2H_6 + 2{,}33\ O_2$ (30 %) qui encadrent le mélange stoechiométrique $C_2H_6 + 3{,}5\ O_2$ (22,2 %) et elles ont été obtenues avec un réacteur en silice opaque (diamètre 2,65 cm, longueur 13 cm). Les deux courbes HL se coupent au voisinage de 580° C. Le mélange à 21 % s'enflamme plus facilement que celui à 30 % au-dessus de cette température, tandis que c'est le contraire qui est observé pour des températures plus basses. Aux hautes températures (> 600° C), c'est avec des mélanges voisins de celui à 22,2 % que, pour une température donnée, la pression critique est minimum. Aux basses températures, la pression minimum correspond toujours aux mélanges riches. Vers 500° C, dans un réacteur en pyrex, on obtient le minimum de pression critique au voisinage de 50 % (225).

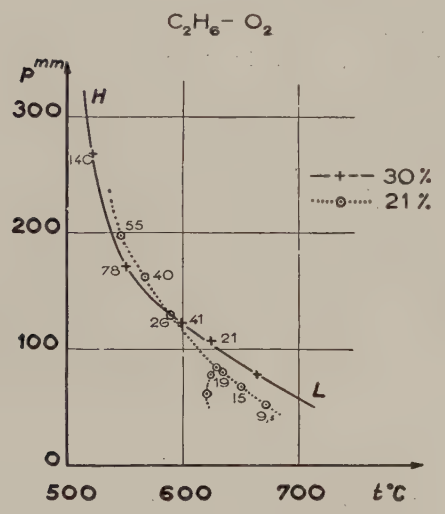


Fig. III, D, 1.

L'étude des températures d'inflammation des mélanges éthane-air dans un réacteur métallique (235) aux basses températures et très hautes pressions montre que les courbes HL présentent un point anguleux vers 400° C. Pour des températures inférieures à cette dernière, elles ont une allure qui permet de prévoir la possibilité d'une péninsule dirigée vers les basses pressions (flammes froides). Récemment (121), dans des réacteurs en pyrex de grandes dimensions (diamètre 10 cm) et pour des pressions voisines de la pression atmosphérique, on a pu mettre en évidence l'existence de flammes froides pour des mélanges éthane-oxygène dont la concentration est comprise entre 60 et 90 %. Pour une température donnée, la pression critique minimum est atteinte pour les mélanges à 85 %. Ces mélanges sont donc les plus inflammables.

3. Hexane-air.

En général, les diagrammes d'inflammation des hydrocarbures avec l'oxygène ont été déterminés pour des mélanges voisins du mélange équimoléculaire ou pour des mélanges plus riches. Dans ces conditions, l'inflammation n'est pas brutale et il n'y a jamais détonation, tandis que c'est le contraire pour les mélanges voisins du stoechiométrique sauf pour les faibles pressions. L'étude de ces derniers nécessite l'utilisation de l'air comme comburant.

Dans le chapitre III, A, nous avons donné les diagrammes des mélanges hexane-air (fig. III, A, 1 à 7). La comparaison de ces courbes montre que l'inflammation à haute température (> 600° C) est plus facile pour les mélanges voisins du stoechiométrique (2,16 %). Au-dessous de cette température, c'est au contraire avec des mélanges riches que l'inflammation est la plus aisée. Dans l'intervalle 300°-450° C, les courbes d'inflammation normale sont situées au-dessus de la pression

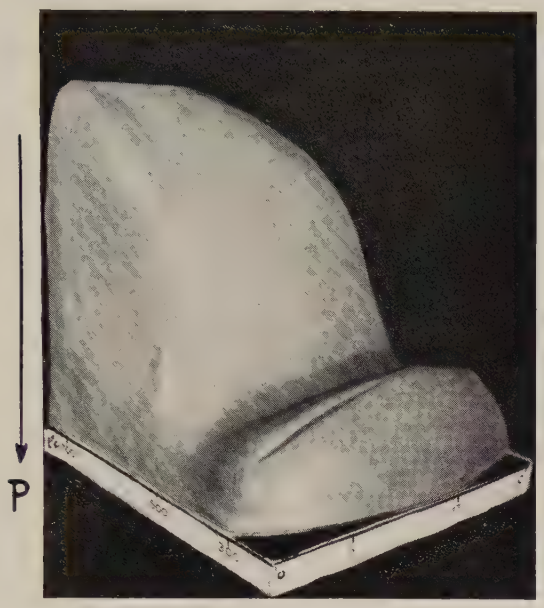


Fig. III, D, 2, *a*.

en évidence par d'autres auteurs (37, 69, 137 *a*) pour les hydrocarbures supérieurs (propane, butane, etc...), les aldéhydes et les éthers-oxydes. Les courbes des flammes froides présen-

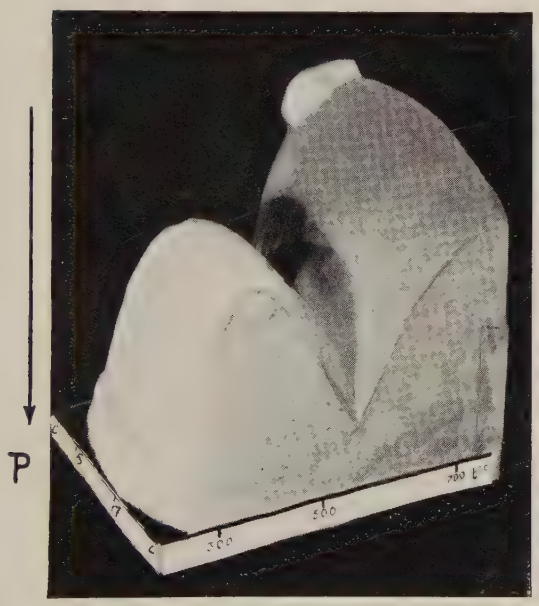


Fig. III, D, 2, *c*.

atmosphérique ; par suite, notre appareillage ne permet pas de les déterminer. Dans le même intervalle de température, on constate que, pour les flammes froides, l'inflammation est plus facile pour les mélanges riches. Les courbes critiques des flammes froides présentent deux minimums et un maximum qui sont particulièrement bien séparés pour le mélange à 4,6 %. Cette irrégularité disparaît lorsque la concentration est supérieure à 7 % ou est inférieure à 1 %. Des faits analogues ont été mis

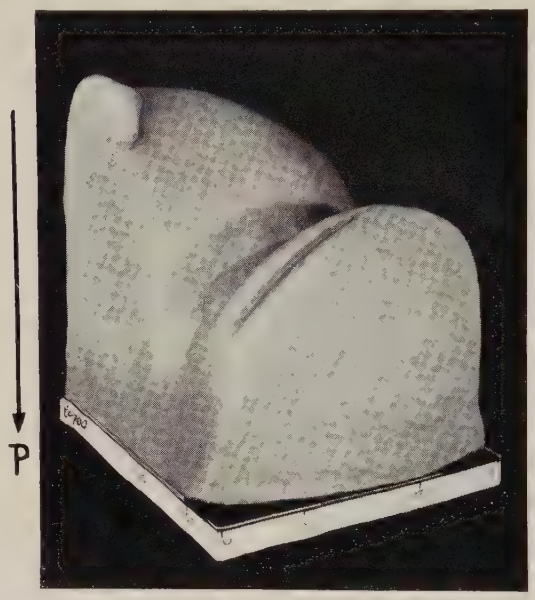


Fig. III, D, 2, *b*.

tent la plus forte dissymétrie avec les mélanges ayant des concentrations comprises entre le double et le triple de celle du mélange stoechiométrique. Avec la plupart des combustibles qui possèdent un domaine de flammes froides, les expériences (59, 110, 162 *a*) montrent que le mélange équimoléculaire est le plus réactif (sauf pour C_2H_6) ; l'inflammation avec ce dernier est donc la plus facile. Aux basses températures, la flamme normale est en général précédée par la flamme froide (flamme en deux stades) ; dans ces conditions, la courbe des pressions critiques des flammes normales présente elle aussi les mêmes singularités que celle des flammes froides (154). Ces résultats ont été obtenus avec des réac-

teurs en pyrex ou en silice et pour des pressions inférieures ou égales à la pression atmosphérique.

Les courbes d'inflammation normale aux très hautes pressions ont toujours été déterminées avec des réacteurs métalliques ; elles ont des allures très différentes d'un auteur à l'autre (114, 154, 155, 158, 213, 221, 235, 236, 237), car la présence d'une péninsule aux basses températures dépend essentiellement de l'élimination des gaz résiduels (aldéhydes, peroxydes, etc...) et aussi de la vitesse d'admission du mélange initial dans le réacteur. Avec un appareil parfaitement propre et une vitesse d'admission rapide du mélange gazeux, la pression critique d'inflammation normale croît d'une façon continue lorsque la température décroît (114). On obtient des résultats identiques avec des réacteurs en silice dont les parois ont été métallisées (155). Sur les courbes des pressions critiques, on observe des paliers où la pression reste constante lorsque la température varie. Il est bien évident que ces résultats ne peuvent, dans aucun cas, être comparés à ceux obtenus avec des réacteurs non métalliques. Ce qui précède est relatif aux flammes normales ; pour les flammes froides, on a des résultats identiques avec les deux espèces de réacteurs.

Dans la péninsule de l'oxyde de carbone des mélanges hexane-air, c'est pour des concentrations voisines de 1 % que l'inflammation est la plus facile.

A partir des diagrammes des mélanges hexane-air obtenus pour des concentrations de 1 à 7 %, nous avons construit une partie du volume d'inflammation, puis nous l'avons étendu aux hautes pressions et aux concentrations élevées en utilisant les données relatives au méthane, à l'éthane et aux hydrocarbures supérieurs. Ce volume est représenté sur la figure III, D, 2, pour les mélanges hexane-air, l'échelle des pressions étant arbitraire. Le mélange équimoléculaire hexane-oxygène est représenté par $C_6H_{14} + O_2 + 3{,}76\ N_2$ et correspond au mélange à 17 %. En tenant compte de la courbe d'inflammation corrigée du mélange à 6 % (fig. III, A, 2), on obtient le solide d'inflammation normale (fig. III, D, 2, *a*). Vers 540° C, ce solide présente une vallée très nette qui partage le volume d'inflammation en deux parties qui correspondent respectivement, l'une à l'inflammation normale (température supérieure à 450° C) et l'autre à l'inflammation normale associée aux flammes froides (flammes en deux stades) ainsi qu'à l'inflammation normale à basse température et à pression très élevée. Vers 320° C, les deux lignes de crêtes et la vallée correspondent aux deux minimums et au maximum des pressions critiques.

Le solide représenté sur les figures (III, D, 2, *b*, *c*) est obtenu à partir de (*a*) lorsque l'on y ajoute le volume d'inflammation froide (intervalle 280°-450° C) avec ses deux lignes de crêtes (minimums) et sa vallée (maximum) et le volume d'inflammation de l'oxyde de carbone. Pour tous les combustibles qui possèdent des flammes froides et des flammes normales, le solide d'inflammation a le même aspect que celui de l'hexane. Dans le cas où il n'y a pas de flammes froides, le solide se réduit au volume situé au-dessus de 450° C (méthane). Dans ce qui précède, nous avons porté les concentrations par rapport à l'air, mais l'on peut tout aussi bien utiliser celles avec l'oxygène, sans modifier l'aspect du volume d'inflammation.

III, E. Étude des retards critiques.

Sur les différents diagrammes d'inflammation que nous avons déterminés, nous avons toujours indiqué les valeurs des retards critiques ; comme on peut le constater, ils varient beaucoup avec les différents hydrocarbures ; néanmoins leur étude permet de dégager des résultats qui sont communs à toute une série de combustibles.

1. Méthane.

Pour le méthane, le retard critique diminue régulièrement le long de la courbe d'inflammation lorsque la température croît. L'étude du mécanisme d'oxydation du méthane (133 *b*, 165) à température moyenne montre que la formaldéhyde joue un rôle capital dans l'initiation des chaînes ; cette

substance s'accumule pendant la période d'induction et atteint une valeur critique pour laquelle la vitesse d'oxydation prend une valeur maximum. Il est évident que la période d'induction diminue lorsque la température initiale augmente ; il en est de même du retard critique. Nous avons vu que les mélanges de méthane qui contiennent un excès d'oxygène ont un retard critique qui passe par un minimum vers 600° C ; au-delà de cette température, le retard croît par suite de l'action inhibitrice du méthane sur sa propre combustion ; la formaldéhyde ayant aussi dans ces conditions un effet inhibiteur.

2. Éthane.

Le retard critique des mélanges d'éthane avec l'oxygène ou avec l'air décroît toujours lorsque la température augmente (fig. III, C, 1, 3 et fig. III, D, 1). L'étude du diagramme d'inflammation aux très hautes pressions et basses températures (235) montre qu'il en est toujours ainsi ; mais, si l'on ajoute de l'acétaldéhyde aux mélanges éthane-air, on fait apparaître une péninsule à basse température. On constate que, le long de cette dernière, le retard critique diminue lorsque la température augmente de 280° à 350° C ; au-delà de 350° C (limite supérieure), il reste pratiquement constant et ce n'est que vers 400° C qu'il se met à croître. C'est dans cette région que la péninsule se raccorde à la courbe d'inflammation normale du mélange sans acétaldéhyde et sur cette courbe, on sait que le retard critique diminue lorsque la température augmente. Le retard critique des mélanges éthane-air-acétaldéhyde passe par un maximum entre 400°-500° C. Ces faits montrent que de faibles quantités d'acétaldéhyde ne modifient pas la limite critique au-dessus de 450° C, mais au-dessous de cette température elles diminuent les limites et retards critiques et, de plus, la courbe d'inflammation présente un coefficient de température négatif. Dans ces conditions, le mécanisme d'inflammation de l'éthane au-dessus de 450° C est analogue à celui du méthane, tandis qu'aux basses températures les aldéhydes jouent un rôle très particulier et il faut attribuer les retards très longs observés avec les mélanges sans acétaldéhyde au fait que des traces d'aldéhydes doivent s'accumuler avant d'observer l'inflammation. Dans cette région, les aldéhydes sont des promoteurs de l'oxydation; comme, d'autre part, le mécanisme fait intervenir les peroxydes, il faut conclure qu'elles favorisent une réaction de ramification avec rupture de la liaison O-O. Or, on sait que les aldéhydes se condensent facilement avec les hydroperoxydes pour donner des oxydialkyl peroxydes et que, dans ces derniers, la liaison O-O est beaucoup plus faible par suite du déplacement des électrons dû à la présence du groupe OH (247) :

$$C_2H_5OOH + HCHO \rightarrow C_2H_5OOCH_2OH$$
$$C_2H_5OOCH_2OH \rightarrow C_2H_5O + OCH_2OH$$

Dans ces conditions, on obtient deux radicaux qui favorisent la réaction de ramification. Cela implique que l'hydroperoxyde C_2H_5OOH est relativement stable à basse température de façon que la réaction de condensation soit plus probable que celle de décomposition :

$$C_2H_5OOH \rightarrow CH_3CHO + OH$$

Lorsque la température augmente, cette dernière réaction devient plus importante ; par suite, la réaction de ramification devient négligeable. A plus haute température, les peroxydes ne peuvent plus se former et l'on obtient l'oxydation du type méthane. Le retard critique doit dans ces conditions passer par un maximum entre les deux domaines d'oxydation (basse et haute température).

Les résultats expérimentaux que nous venons d'utiliser ont été obtenus avec des réacteurs métalliques ; or nous avons vu dans le chapitre qui précède que l'on ne peut pas les comparer avec ceux des réacteurs non métalliques. Néanmoins, l'étude bibliographique montre que, dans les conditions expérimentales utilisées par Townend et ses collaborateurs, on obtient toujours avec les réacteurs

métalliques des courbes d'inflammation qui ont la même allure que celles obtenues avec des réacteurs en pyrex ou en silice lorsque le vide est poussé à 10^{-4} mm Hg. Dans les deux cas, les retards critiques varient toujours de la même façon.

3. Hydrocarbures supérieurs.

Tous les carbures paraffiniques à partir du propane possèdent des diagrammes d'inflammation de même allure. A basse température, la courbe des pressions critiques des flammes normales (flammes en deux stades comprises) présente une péninsule (un ou deux minimums) dirigée vers les basses pressions. Lorsque la température croît, la limite supérieure de la péninsule a une courbure qui change de sens vers 450° C (courbure dirigée vers les basses pressions) et elle se raccorde avec la partie de la courbe d'inflammation normale à haute température qui se présente sous la forme d'un S inversé dans le sens des températures croissantes. La courbe des flammes froides a la forme d'une péninsule (un ou deux minimums) ; elle est localisée dans le même intervalle de température que celle des flammes normales (basses températures) ; mais les pressions critiques sont beaucoup plus faibles. La courbe limite des flammes froides coupe celle des flammes normales en deux points ; le domaine d'inflammation froide est toujours situé au-dessous de celui des flammes normales.

Sur le diagramme d'inflammation normale, on constate que le retard critique sur la limite de la péninsule diminue lorsque la température augmente ; il atteint une valeur pratiquement constante dans la zone où la limite supérieure de la péninsule se raccorde à la courbe en S inversé. Au-delà de cette région, pour des températures croissantes, le retard critique croît, passe par un maximum et décroît. Pour les flammes froides, le retard critique diminue régulièrement le long de la péninsule lorsque la température croît. Le fait important dans ce qui précède est que le retard critique passe par un maximum sur la courbe d'inflammation normale pour des températures supérieures à 450° C. Dans le chapitre III, A, nous avons montré qu'il en est bien ainsi pour les mélanges hexane-air entre 480°-560° C. D'autres auteurs ont trouvé des résultats semblables avec le propane (162 *a*) le méthylcyclopentane (34), la méthyléthylcétone (17) et l'éther diisopropylique (135). D'autre part, sur les courbes d'inflammation des carbures paraffiniques et oléfiniques, de l'alcool propylique, de la propaldéhyde obtenues par Townend et ses collaborateurs (115 *a*), on constate qu'au-dessus de 400° C, le retard critique croît le long de la courbe d'inflammation lorsque la température augmente, mais les expériences ont généralement été limitées à des températures moyennes telles que le maximum du retard critique n'est pas atteint. Il est évident que le retard critique dans ces cas doit passer par un maximum puisqu'à très haute température il décroît. Ces faits montrent que c'est uniquement avec les corps qui possèdent un domaine de flammes froides que l'on observe un maximum du retard critique sur la courbe d'inflammation normale au-dessus de 400° C. On a vu que le retard critique est très faible et qu'il reste pratiquement constant sur la limite supérieure de la péninsule des flammes normales ; il en est de même de celui des flammes froides. On sait que la flamme ne peut prendre naissance que lorsque la concentration de certains produits intermédiaires (aldéhydes, peroxydes) d'oxydation atteint une valeur critique. Dans l'intervalle de température 350°-450° C, la concentration de ces produits doit passer par un maximum ; le retard sera donc minimum. Au-dessus de 450° C, lorsque la température croît, les aldéhydes supérieures s'oxydent rapidement et les peroxydes se forment de plus en plus difficilement ; par suite, le retard critique augmente, mais, d'un autre côté, l'oxydation produit comme intermédiaire stable de la formaldéhyde en quantité de plus en plus grande et, comme cette dernière est un promoteur (25, 74, 166), elle doit diminuer le retard pour des températures suffisamment élevées. Ces deux influences contraires sont responsables de l'apparition du maximum du retard critique.

Les diagrammes d'inflammation des aldéhydes supérieures montrent que les retards critiques à haute température sont beaucoup plus faibles que ceux des hydrocarbures correspondants. Dans ce cas, pour expliquer le maximum de retard, on doit faire appel aux peroxydes ou à des composés semblables et à la formaldéhyde.

III, F. Classification des combustibles.

L'étude des hydrocarbures nous a montré que les diagrammes d'inflammation ont fréquemment des allures semblables lorsque l'on passe d'une substance à une autre. D'une façon générale, l'étude des diagrammes d'inflammation normale des combustibles avec l'oxygène ou l'air dans des réacteurs non métalliques permet de classer les combustibles en trois groupes distincts.

Premier groupe.

Les diagrammes d'inflammation des substances de ce groupe présentent pour une température donnée soit une ou trois pressions critiques, suivant la concentration et pour une pression donnée, une température critique quelle que soit la concentration. La courbe des pressions critiques présente une péninsule dirigée vers les basses températures. Ce groupe comprend les corps suivants :

$$H_2 ; P_4 ; PH_3 ; P(C_2H_5)_3 ; S_2 ; H_2S ; CS_2 ; COS ; CO ; SiH_4 ; B_2H_6, \text{ etc...}$$

Deuxième groupe.

Dans ce groupe, les diagrammes d'inflammation ont pour une température donnée une seule pression critique et pour une pression donnée une seule température critique quelle que soit la concentration. Le groupe comprend les premiers membres des différentes séries de composés aliphatiques ayant un et quelquefois deux carbones (CH_4 ; C_2H_2 ; CH_3OH ; C_2H_5OH ; $HCHO$; $(CN)_2$; CH_3CN ; CH_3NH_2 ; $C_2H_5NH_2$) et les carbures cycliques polyéthyléniques dont les principaux sont le benzène et ses homologues à chaîne latérale ayant moins de deux carbones. En plus de ces composés, il faut ajouter NH_3 ; N_2H_4 et AsH_3. Les diagrammes d'inflammation des mélanges $H_2 + Cl_2$, $H_2 + Br_2$ font aussi partie de ce groupe.

Troisième groupe.

Dans ce cas, les diagrammes d'inflammation présentent pour une température donnée une seule pression critique quelle que soit la concentration et pour une pression donnée, une, trois, ou cinq températures critiques suivant la concentration. Dans ce groupe, le diagramme d'inflammation normale présente donc à basse température une péninsule dirigée vers les basses pressions (un ou deux minimums). Dans la même zone de températures, mais à des pressions plus faibles que celles des flammes normales, on observe un domaine de flammes froides limité par une péninsule analogue à celle des flammes normales (un ou deux minimums). Dans cette région, la flamme normale est généralement une flamme en deux stades (flamme froide plus flamme normale). Ce groupe est constitué par les hydrocarbures aliphatiques et cycliques et leurs dérivés (alcools, aldéhydes, cétones. éthers-oxydes, nitriles, amines, etc...) autres que ceux du deuxième groupe.

Certains composés du deuxième et troisième groupe ont à haute température un domaine de flammes à long retard. Ce dernier est dû à une inflammation inhibée de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone ou d'un mélange des deux qui proviennent de l'oxydation lente du corps initial. Il est évident que nous avons affaire ici à un domaine parasite qui n'a rien à voir avec l'inflammation de la substance initiale.

La classification que nous venons de donner est tout à fait générale. En effet, il n'existe que trois espèces de diagrammes d'inflammation ; ils correspondent aux trois groupes précédents. Néanmoins, des expériences ultérieures peuvent faire apparaître pour certains de ces combustibles des résultats nouveaux qui conduiraient à modifier leur place dans la classification.

IV. Étude des retards à l'inflammation et cinétique de l'oxydation des mélanges hexane-air.

Dans ce chapitre, nous exposerons les résultats de l'étude cinétique de la combustion (méthode statique) par enregistrement des variations de pression dans le cas des mélanges d'hexane normal de synthèse et d'air dans l'intervalle de température 250°-700° C sous des pressions inférieures à la pression atmosphérique dans un réacteur en silice transparente (diamètre : 2,75 cm ; longueur : 12,5 cm) préalablement porté sous vide à 900° C pendant quelques jours (126). Nous essaierons d'appliquer la théorie des réactions en chaînes de manière à mettre en évidence aussi nettement que possible les caractéristiques cinétiques des divers types d'oxydation des hydrocarbures en phase

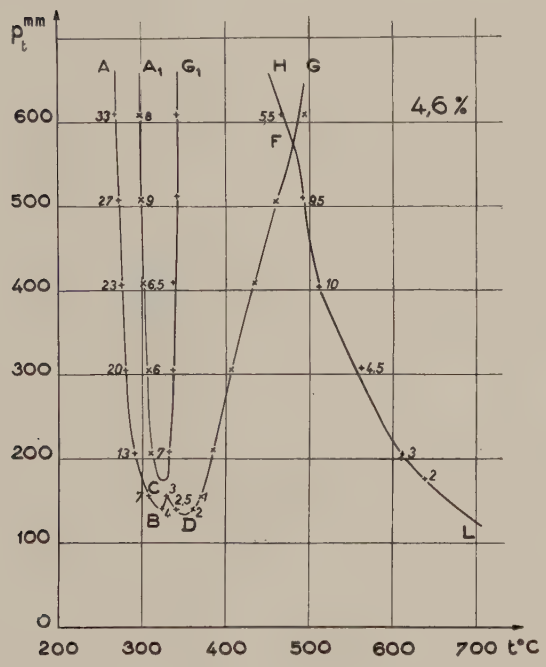


Fig. IV, A, 1.

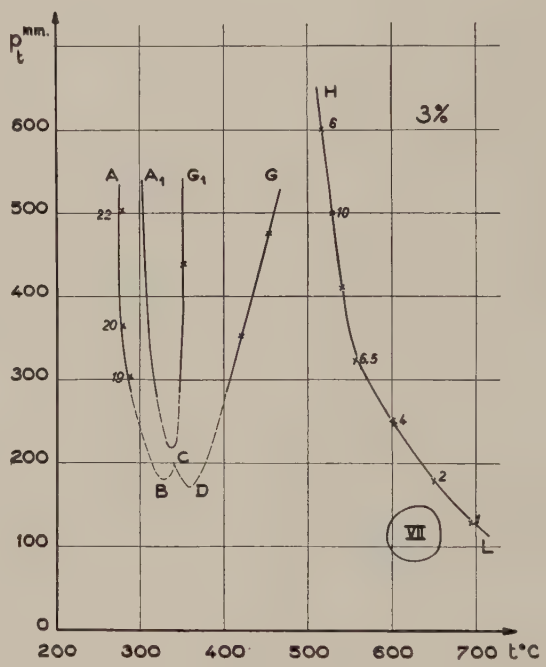


Fig. IV, A, 2.

gazeuse : oxydation lente, flammes froides et flammes normales (les flammes à long retard ont déjà été étudiées dans le chapitre III). L'étude de l'oxydation d'un carbure du point de vue rationnel est plus simple avec l'oxygène qu'avec l'air. En effet, l'azote, quoique inerte du point de vue chimique, exerce une influence sur la vitesse de réaction et l'on doit tenir compte de ce paramètre supplémentaire. D'un autre côté, la réaction d'oxydation avec l'oxygène est explosive dans un intervalle important de concentration qui encadre le mélange stoechiométrique et, par suite, l'étude doit être limitée à de faibles intervalles de températures et de pressions. Pour éviter cet inconvénient, on utilise des mélanges très riches (par exemple le mélange équimoléculaire) qui ne sont pas susceptibles d'exploser et que l'on peut explorer complètement. On extrapole les résultats aux mélanges explosifs, mais il

est bien évident que cette façon d'opérer est sujette à caution. Or ces derniers sont justement ceux qui présentent du point de vue pratique le plus grand intérêt puisque dans les moteurs à explosion on utilise des mélanges voisins du mélange stoechiométrique. L'étude directe de ces mélanges ne peut se faire que si l'on ajoute une quantité constante de gaz inerte ou si l'on se limite aux mélanges avec l'air dans un faible intervalle de concentrations pour lesquelles le rapport de la pression d'azote sur la pression de combustible plus celle d'oxygène reste pratiquement constant. Dans ces conditions, le gaz inerte a quantitativement la même influence et l'on n'a pas à en tenir compte et, c'est pour cette raison que nous nous sommes limités dans ce qui suit aux mélanges hexane-air à 4,6 ; 3 et 2 % (stœchiométrique 2,16 %). Antérieurement nous avons donné les diagrammes d'inflammation de ces mélanges, mais, comme nous avons pris un nouveau réacteur, nous avons dû les déterminer à nouveau afin de localiser les diverses zones d'inflammation.

Sur les figures IV, A, 1, 2, 3 sont représentés les trois diagrammes d'inflammation ; ceux qui correspondent à 3 % et 2 % n'ont été déterminés que partiellement. On constate que les courbes HL et ABCDG divisent le plan (température, pression) en quatre régions qui sont :

1. Un domaine de basses températures peu étendu (températures inférieures à celles de la limite AB et pressions au-dessous de BCD) qui correspond à l'oxydation lente des flammes froides.

2. Une zone de flammes froides limitée par ABCDG.

3. Une région d'oxydation lente des flammes normales de moyennes températures comprise entre DG et HL.

4. Une zone étendue à hautes températures au-dessus de HL, qui représente le domaine d'inflammation normale.

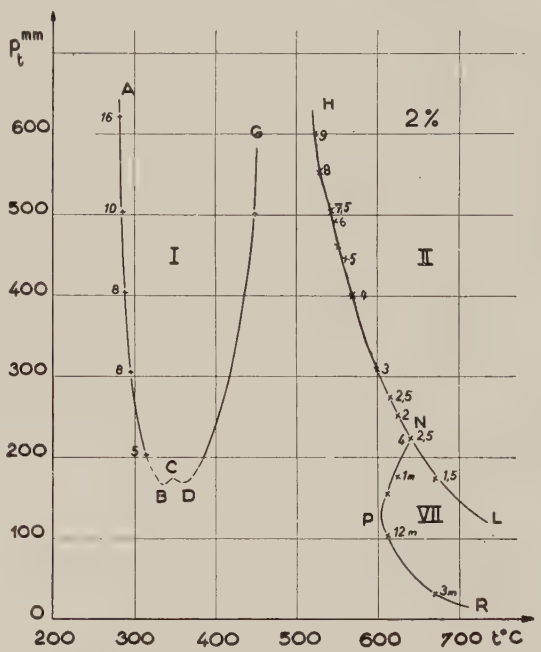


Fig. IV, A, 3.

Dans chacune de ces régions, la combustion est caractérisée par des phénomènes bien distincts que nous avons étudiés pour différentes séries de lignes isobares et isothermes à l'aide des enregistrements des variations de pression avec le temps. Ces derniers nous ont permis de mesurer avec précision les faibles retards à l'inflammation tandis que l'observation visuelle ne le permet pas. De ce fait, nous avons inclus dans ce chapitre l'étude des retards à l'inflammation qui, évidemment n'a rien à voir avec la cinétique de l'oxydation.

IV, A. Études des retards des flammes froides.

La théorie des réactions en chaîne ramifiée donne pour la vitesse d'oxydation, au début de la réaction, lorsque les concentrations initiales des substances réagissantes ne sont que peu modifiées, l'expression :

$$W = A\,[\exp(\xi t) - 1] \qquad [I]$$

avec :

$$\varphi = k\, p^n\left(1 + a\frac{p_i}{p}\right).\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad [II]$$

A, k, n et a sont des constantes ; $p = p_C + p_{O_2}$; p_C, p_{O_2}, p_i sont les pressions partielles de combustible, d'oxygène et de gaz inerte ; E = énergie d'activation. L'expression de φ donnée ci-dessus n'est qu'approchée ; au chapitre IV, D, on donne la formule complète. Le mélange gazeux s'enflamme lorsque la vitesse de réaction atteint une valeur critique W_k. La condition d'inflammation est donc :

$$W = A\,[\exp(\varphi\,\tau) - 1] = W_k$$

d'où l'on tire :

$$\varphi.\tau = C^{te} \qquad [III]$$

Si on remplace φ par sa valeur, il vient

$$\tau.\, p^n\left(1 + a\frac{p_i}{p}\right).\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = C^{te}$$

Si P_C, P_{O_2}, P_{N_2} sont les pressions partielles de combustible, d'oxygène et d'azote dans le mélange à la pression atmosphérique, on a :

$$p = \frac{P_C + P_{O_2}}{P_C + P_{O_2} + P_{N_2}}.p_t \qquad \text{et} \qquad \frac{p_i}{p} = \frac{P_{N_2}}{P_C + P_{O_2}}$$

Pour les mélanges hexane-air à 4,6 ; 3 et 2 %, le rapport $\left(\frac{p_i}{p}\right)$ est égal respectivement à : 3,06 ; 3,28 3,42 et par suite l'expression $\left(1 + a\frac{p_i}{p}\right)$ est sensiblement constante ; a est une constante comprise entre 0,1 et 0,5. L'influence de l'azote sur les retards est la même pour les trois mélanges. On a donc la relation :

$$\tau.\, p_t^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = C^{te} \qquad [IV]$$

pour un mélange donné.

1. Variation de τ en fonction de p_t avec $T = C^{te}$.

L'équation [IV] devient dans ces conditions :

$$\tau.\, p_t^n = C^{te}$$

ou

$$\log \tau = -n \log p_t + C^{te}$$

Si l'on utilise les coordonnées log τ, log p_t, on doit avoir des droites de coefficient angulaire ($-n$). Sur les figures IV, A, 4, 5, 6, nous avons porté les résultats expérimentaux pour des séries de températures avec les pressions mesurées en cm Hg. Le tableau IV, A, 1 donne les valeurs de n.

Pour des températures supérieures à 310° C, les retards sont très petits et les mesures ne sont plus précises. Pour les trois mélanges, la valeur moyenne de n est égale : $n = 1{,}58 \simeq 1{,}5$ pour T° C $<300°$.

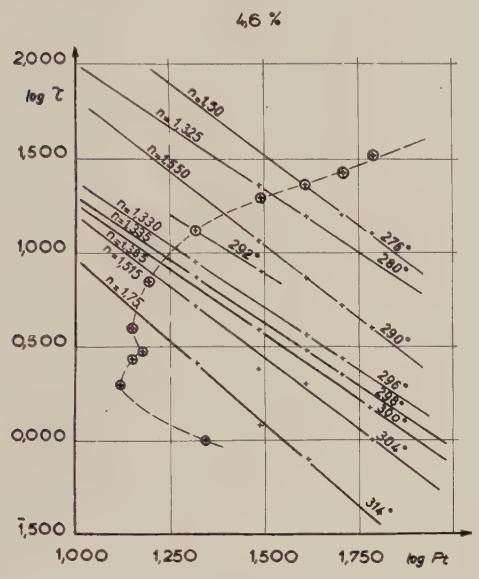


Fig. IV, A, 4.

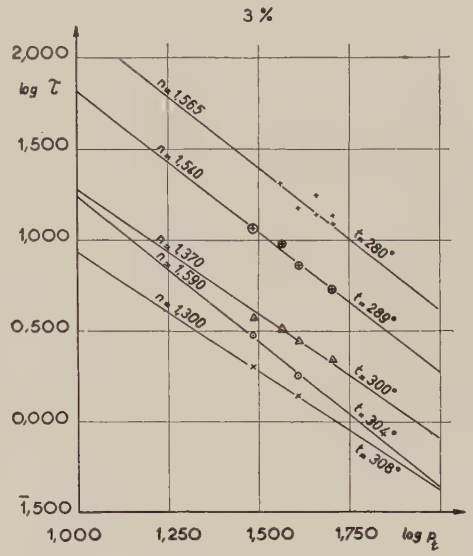


Fig. IV, A, 5.

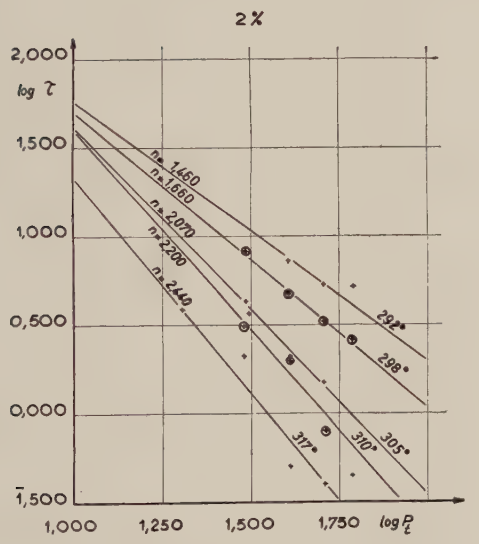


Fig. IV, A, 6.

Tableau IV, A, 1.

CONCENTRATION %	n (MOYEN)	TEMPÉRATURE
4,6	1,46	276 < T° C < 314
3	1,47	280 < T° C < 308
2	1,56	285 < T° C < 300
	1,73	285 < T° C < 310

Sur la figure IV, A, 4, on a porté les retards critiques qui correspondent à la courbe d'inflammation (courbe en traits interrompus) pour bien préciser que l'étude des retards est limitée à la pression critique.

2. Variation de τ avec la température avec $p_i = C^{te}$.

La formule qui relie la température absolue au retard est :

$$\tau . \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = C^{te}$$

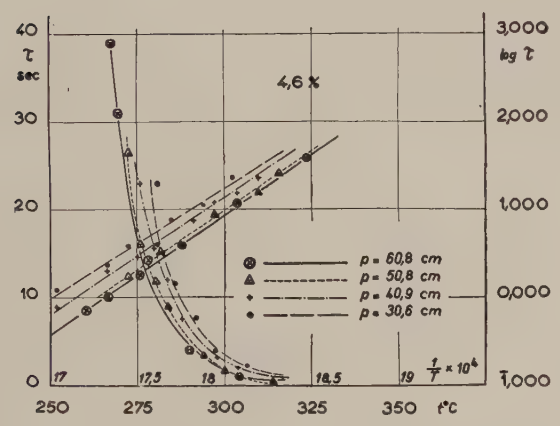


Fig. IV, A, 7.

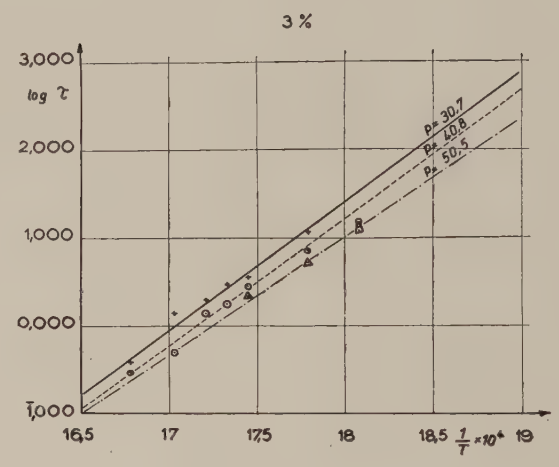


Fig. IV, A, 8.

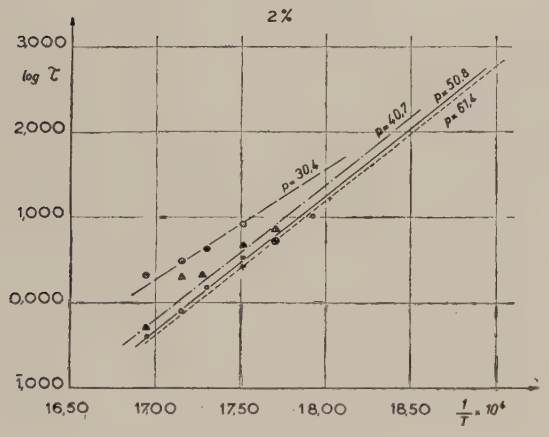


Fig. IV, A, 9.

Tableau IV, A, 2.

CONCENTRATION %	E (MOYEN)	PRESSION TOTALE (cm Hg)
4,6	61 000 cal.	$30 < p_i < 60$
3	65 400	$30 < p_i < 60$
2	69 000	$30 < p_i < 60$

ou

$$\log \tau = \frac{E \log e}{R} \cdot \frac{1}{T} + C^{te}$$

En coordonnées $\left(\log \tau, \frac{1}{T}\right)$, on a des droites dont le coefficient angulaire est : $\frac{E \log e}{R}$; R = 2. On déduit de là l'énergie d'activation E. Sur les figures IV, A, 7, 8, 9, nous avons représenté les résultats

obtenus pour des séries de pressions. Le tableau IV, A, 2 donne les valeurs moyennes de E en calories. On constate que l'énergie d'activation augmente lorsque la concentration diminue. Pour les trois mélanges, la valeur moyenne est égale à 65000 calories.

3. Variation de τ avec la concentration, p_i et T constants.

La concentration est définie par :

$$c = \frac{p_C}{p_C + p_{O_2}} \cdot 100$$

les autres paramètres sont maintenus constants. La concentration correspondant aux mélanges hexane-air à 4,6 ; 3 et 2 % est respectivement égale à : 18,8 ; 12,8 et 8,85 %. On a $\varphi = K f(c)$ d'où $\tau . f(c) = C^{te}$. Pour $c = 0$ ou $c = 100$, la vitesse de réaction $W = 0$. D'autre part, pour les hydrocarbures paraffiniques supérieurs (59), la vitesse d'oxydation lente des flammes froides est maximum pour le mélange équimoléculaire, c'est-à-dire $c = 50$. Comme on a :

$$W = A\,[\exp(\varphi t) - 1] \quad \text{et} \quad \frac{dW}{dc} = At.\exp(\varphi t).\frac{d\varphi}{dc}$$

les conditions pour $c = 0$, $c = 100$ et $c = 50$ conduisent à une fonction de la forme :

$$\varphi = K\,[c\,(100 - c)]^{n'}$$

d'où, pour le retard, la relation :

$$\log \tau = -n' \log\,[c\,(100 - c)] + C^{te}$$

Pour les trois concentrations étudiées, nous avons déterminé les valeurs de τ pour plusieurs couples de valeurs de $p = p_C + p_{O_2}$ et T° C. Ces résultats sont représentés sur la figure IV, A, 10 et les valeurs de n' déterminées en supposant que les points se placent sur des droites sont données dans le tableau IV, A, 3.

Tableau IV, A, 3.

p cm Hg	T° C	n'
12,5	298	0,43
10	298	0,45
7,5	298	0,67
7,5	304	0,60

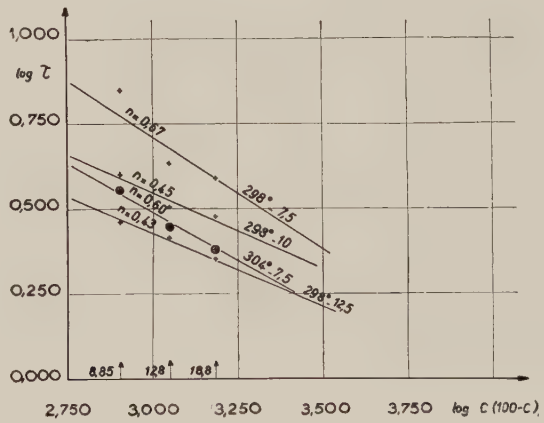


Fig. IV, A, 10.

La valeur moyenne de n' est égale à : $n' \# 0,5$.
En résumé, nous pouvons écrire la relation finale qui relie les différentes variables

$$\tau . \sqrt{p_C . p_{O_2}^2 \left(1 + \frac{p_C}{p_{O_2}}\right)} \left(1 + a\,\frac{p_i}{p}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = C^{te}$$

L'expression $\left(1 + a\frac{p_i}{p}\right) \simeq$ Cte. D'autre part, le rapport $\frac{p_C}{p_{O_2}}$ est égal à 0,21 ; 0,15 ; 0,10 pour 4,6 ; 3 et 2 % d'hexane-air. Dans ces conditions $\left(1 + \frac{p_C}{p_{O_2}}\right)^{1/2} \simeq 1{,}1$. Il vient alors pour la relation finale l'expression

$$\tau . p_{O_2}\sqrt{p_C} . \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = 6 . 10^{-24}$$

avec E = 65 000 calories et R = 2.

Cette formule n'est valable qu'au voisinage de la limite inférieure du domaine des flammes froides et pour des mélanges hexane-air qui encadrent le mélange stœchiométrique ; les pressions sont mesurées en cm Hg.

4. Variation du retard critique en fonction de la pression critique.

La limite inférieure AB (fig. IV, 1, 2, 3) du domaine d'inflammation froide est pratiquement verticale, c'est-à-dire que la température critique correspondante varie peu sauf lorsque l'on atteint les basses pressions. Dans ces conditions, on peut considérer que

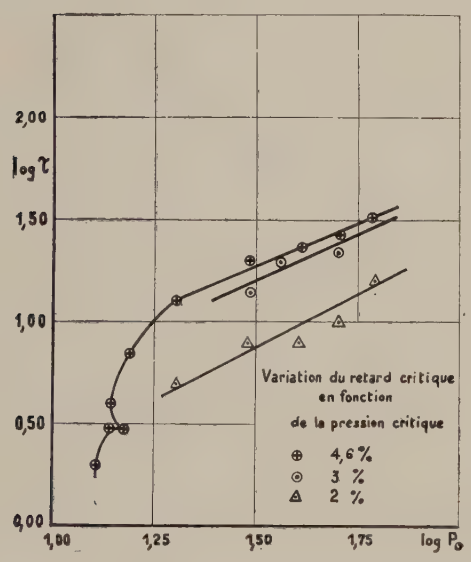


Fig. IV, A, 11.

Tableau IV, A, 4.

CONCENTRATION %	K	m
4,6	1,023	0,84
3	0,735	0,89
2	0,195	1,05

le retard critique sur AB est indépendant de la température et qu'il ne dépend que de la pression totale P_0. Nous avons représenté sur la figure IV, A, 11 les courbes obtenues en utilisant les coordonnées (log τ, log P_0). On constate que pour des pressions supérieures à 20 cm Hg on a trois droites que l'on peut mettre sous la forme $\tau = KP_0^m$. Pour les trois mélanges étudiés, nous donnons les valeurs de K et m dans le tableau IV, A, 4.

5. Coefficient de température et énergie d'activation.

La courbe des pressions critiques $p = f$ (T) pour un mélange donné est représentée à l'aide des coordonnées $\left(\log p, \frac{1}{T}\right)$ ou $\left(\log \frac{p}{T}, \frac{1}{T}\right)$ pour examiner si les formules VI et VII du chapitre III, A sont vérifiées. Le coefficient apparent de température $A = \frac{E \log e}{nR}$ est indépendant du réacteur et de la composition du mélange tandis que B en dépend. Nous avons représenté sur la figure IV, A, 12 les courbes obtenues pour les mélanges à 4,6 ; 3 et 2 % avec les pressions mesurées en cm Hg. L'examen de ces dernières montre que A varie avec la température et que pour les flammes froides

il change même de signe. Néanmoins, on peut définir une valeur de A au voisinage de la limite inférieure des flammes froides. On obtient les valeurs portées dans le tableau IV, A, 5 en utilisant la formule $\log p = \frac{A}{T} + B$; l'autre formule donne des résultats identiques.

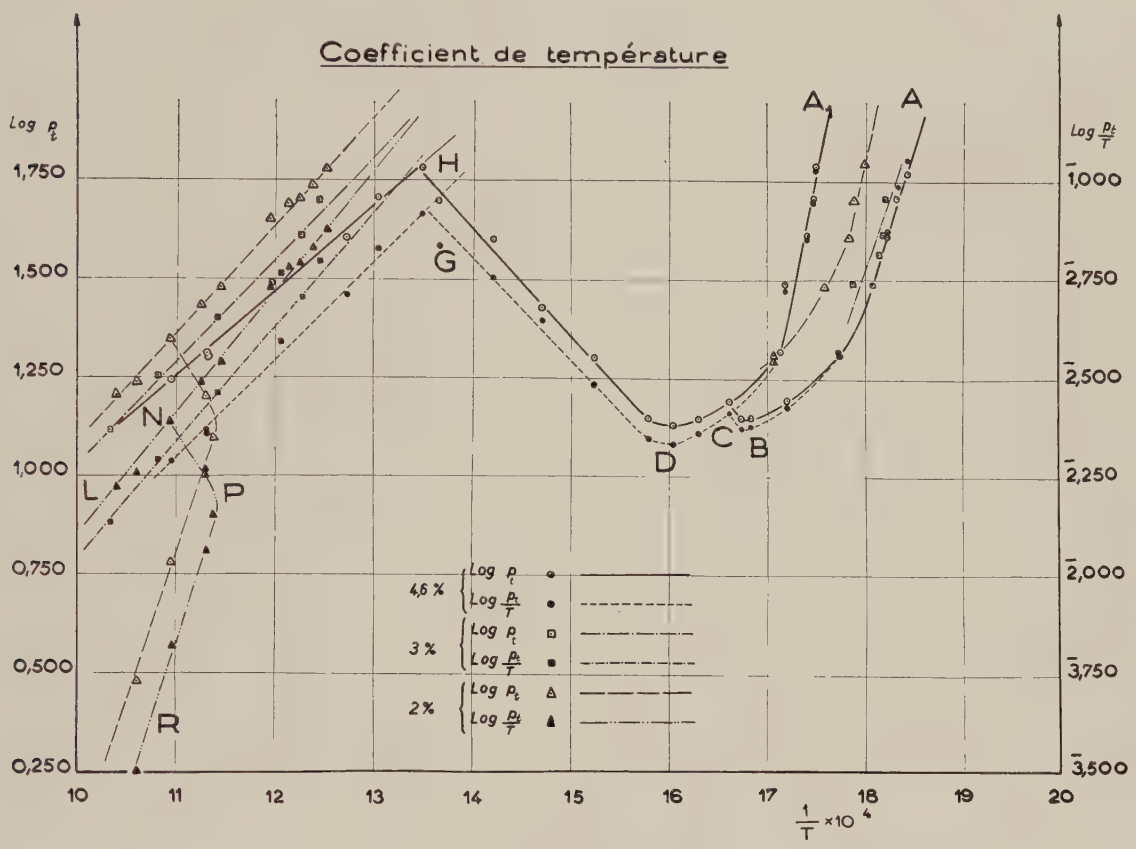


Fig. IV, A, 12.

On déduit de là : A (moyen) = 7 650. L'étude des périodes d'induction nous a donné $n = 1{,}6$; à partir de cette valeur on obtient E = 57 000 calories. Cette dernière est égale à 12 % près à celle obtenue par l'étude des retards (E = 65 000 calories). L'étude cinétique donne pour le coefficient de température la formule $A = \frac{E \log e}{(n+1)R}$. Si on prend $n = 1{,}6$ et A = 7 650, on trouve E = 92 500 calories, ce qui nous montre que cette formule n'est pas applicable ici.

On constate que A croît lorsque la concentration augmente tandis que B décroît. Nous avons déjà trouvé ces résultats au chapitre III, A avec un réacteur en silice de 2,95 cm de diamètre et de 12,3 cm de longueur. Avec ce dernier et pour

Tableau IV, A, 5.

CONCENTRATION %	A	B
4,6	8 080	— 13,1
3	7 080	— 11,3
2	7 780	— 12,2
1	5 250	— 7,5

des concentrations comprises entre 1,5 et 6 %, A est sensiblement constant et est égal à 6 500 (formule VI) et si l'on prend $n = 1{,}6$, on obtient $E = 48\,400$ calories pour les flammes froides. L'énergie d'activation diminue lorsque le diamètre du réacteur augmente ; or, d'après la théorie, elle devrait rester constante. Dans ces conditions, il est très difficile de mettre en évidence l'influence du diamètre sur les périodes d'induction. Néanmoins cette étude a été faite par d'autres auteurs (4) dans le cas du mélange équimoléculaire pentane-oxygène.

6. Comparaison des résultats obtenus avec l'air et l'oxygène.

Divers auteurs (3, 4, 137, 154, 182) ont étudié les retards des flammes froides du butane, du pentane et de l'hexane avec l'oxygène. Ils obtiennent des résultats analogues aux nôtres pour les variations de $\tau = f\,(T)$, mais l'étude de $\tau = F\,(p)$ conduit à des résultats très différents. En particulier avec le butane, on trouve que $\tau = F\,(p)$ devient infini pour $p = p_0$, p_0 étant la pression critique correspondante à la température considérée. Avec le pentane et l'hexane, on constate que, pour une température donnée, la courbe $\tau = F\,(p)$ est continue lorsque l'on traverse la limite critique pour des pressions plus faibles que cette dernière et si l'on prend τ égal au temps correspondant à la vitesse maximum d'oxydation lente. La flamme froide apparaît pour une valeur critique de la vitesse d'oxydation lente et elle s'auto-inhibe par suite de la formation de formaldéhyde (46, 248). Dans ces conditions, on trouve que τ est infini pour une certaine valeur p_0 inférieure à la pression critique, mais qui varie avec la température. Avec les mélanges hexane-air, on montre effectivement que la courbe $\tau = F\,(p)$ n'est pas discontinue lorsque l'on traverse la limite critique, mais, dès que l'on s'éloigne de cette dernière, la vitesse maximum ne peut plus être déterminée puisque, sur les enregistrements des variations de pressions, il n'y a plus de courbe en S (fig. IV, B, 1, nos 3 et 4). Dans ce cas, on devrait admettre que le retard est infini au voisinage de la limite critique ; or les expériences montrent qu'il n'en est pas ainsi. Les auteurs russes ont donné la formule empirique suivante pour les retards des flammes froides :

$$\tau \,.\, (p - p_0)^n \,.\, \left(\frac{1 + a\dfrac{p_i}{p}}{b + \dfrac{c}{d^2}} \right)^m . \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = C^{te}$$

n, m, a, b, c sont des constantes ; $p = p_C + p_{O_2}$; p_i = gaz inerte, d = diamètre du réacteur. p_0 est la pression pour laquelle $\tau = \infty$. Il est difficile du point de vue cinétique de déduire cette formule d'un schéma réactionnel. En effet la théorie des chaînes ramifiées donne pour la condition d'explosion :

$$\tau \,.\, \varphi = C^{te}$$

Or on sait que l'oxydation à basse température produit des hydroperoxydes qui donnent naissance à des radicaux agissant comme centres actifs. L'équation de la vitesse de formation des centres actifs devient :

$$\frac{d\,(ROOH)}{dt} = n_0 + \varphi \,.\, (ROOH)$$

On sait que $\varphi = f - g - s$.
f étant le coefficient de ramification, g et s sont respectivement les coefficients de rupture en phase gazeuse et sur les parois. On peut mettre φ sous la forme :

$$\varphi = F\,(T, p) - A\,(T, p)$$

ou, d'après ce qui précède, F (T, p). (ROOH) représente la vitesse de formation des peroxydes et A. (ROOH) leur vitesse de destruction. Si les peroxydes sont détruits en phase gazeuse, A est fonction de la pression ; mais il n'en dépend plus si la destruction se fait sur les parois. Dans ces conditions, on a :

$$\tau . [F (T, p) - A (T, p] = C^{te}$$

Si l'on étudie les périodes d'induction au-delà de la limite critique, cette relation montre que $\tau = \infty$ si :

$$F (T, p) - A (T, p) = 0$$

Dans le plan (T, p) il existe une courbe au-dessous de laquelle il n'y a plus de réaction d'oxydation.

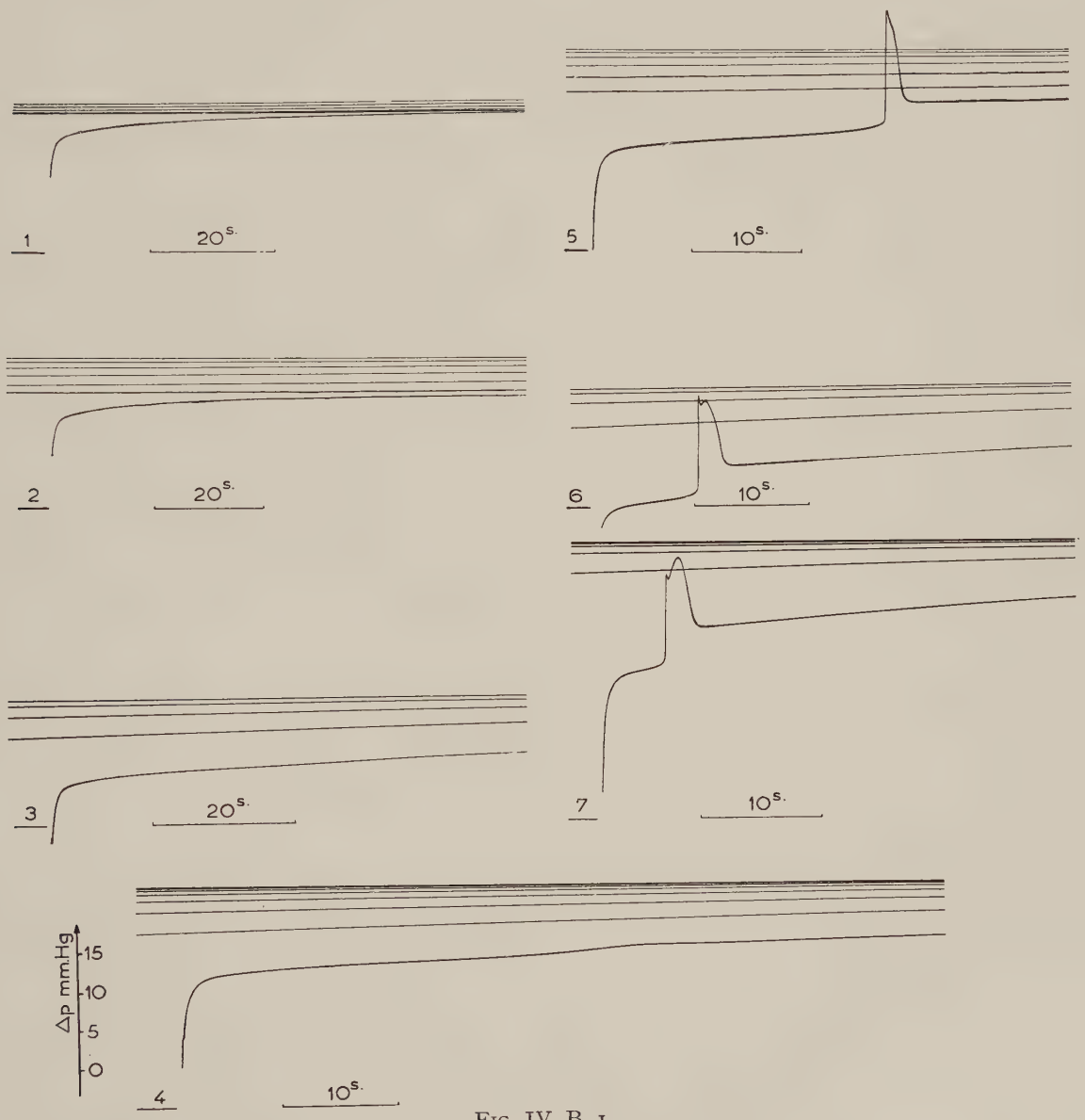


Fig. IV, B, 1.

Pour les mélanges hexane-air, il nous a été impossible de l'isoler. Dans le domaine d'inflammation froide, nous avons montré que la relation $\tau . p^n . \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = C^{te}$ est vérifiée, mais cette formule est évidemment limitée par la courbe des pressions critiques. Les auteurs russes, dans le cas des mélanges de butane et de pentane avec l'oxygène, ont trouvé que la courbe $F - A = 0$ coïncide pratiquement avec la limite critique (ce qui n'est pas le cas pour les mélanges hexane-air) ; mais les expériences de MALHERBE et WALSH montrent que cela n'est pas exact. Ils donnent à titre d'exemple la relation :

$$\tau . \left[p^n . \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - B . p . \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right)\right] = C^{te}$$

qui est en accord qualitatif avec leurs expériences et que l'on peut déduire du schéma réactionnel suivant :

$$\begin{array}{lcll}
RH + O_2 & \rightarrow & R + HO_2 & \text{initiation} \\
R + O_2 & \rightarrow & RO_2^* & \\
RO_2^* + RH & \rightarrow & ROOH + R & \text{propagation et} \\
ROOH + O_2 & \rightarrow & OH + \ldots & \text{ramification} \\
OH + RH & \rightarrow & R + H_2O & \\
 & & & \\
OH + \text{surface} & \rightarrow & & \\
RO_2^* + \text{surface} & \rightarrow & & \text{rupture} \\
ROOH + RH & \rightarrow & &
\end{array}$$

TABLEAU IV, B, 1.

N°	PRESSION (mm Hg)	T°C	OBSERVATIONS
1	507	245	oxydation lente
2	507	253	— —
3	508	268	— —
4	505	270	luminescence
5	509	273	flamme froide, retard 27 s
6	506	284	— — 9 s
7	509	290	— — 5,5
8	508	294	— — 3,2
9	508	296	— — 2,9
10	507	298	— — 2,8
11	509	300	2 flammes froides, 2 et 9 s
12	509	304	flammes froides
13	511	314	— —
14	511	322	— —
15	509	332	— —
16	514	359	— —
17	511	396	retard 0,5 s
18	504	414	flamme froide + luminescence dans l'admission
19	503	450	— —
20	509	471	luminescence de flamme normale
21	509	481	— —
22	511	491	— —
23	509	494	flamme normale, retard 9,5 s

Dans la formule précédente, on suppose que E est très supérieur à E', mais son étude quantitative ne permet pas d'obtenir des résultats concluants.

Toutes ces divergences montrent que seule une étude plus approfondie permettrait d'obtenir des résultats cohérents.

IV, B. Étude des flammes froides à l'intérieur du domaine.

Comme nous l'avons déjà dit, nous avons étudié la combustion le long des lignes isobares et isothermes pour les mélanges à 4,6 ; 3 et 2 %. Nous donnons à titre d'exemple, sur les figures IV, B, 1, 2, 3, les courbes représentant les variations de pression en fonction du temps en différents points de la ligne isobare de 500 mm Hg pour le mélange à 4,6 %. Le tableau IV, B, 1 donne les caractéristiques de chacun de ces enregistrements.

1. Flammes froides simples et multiples.

Dans le domaine ABCDF (fig. IV, A, 1) des flammes froides, on obtient les enregistrements 5

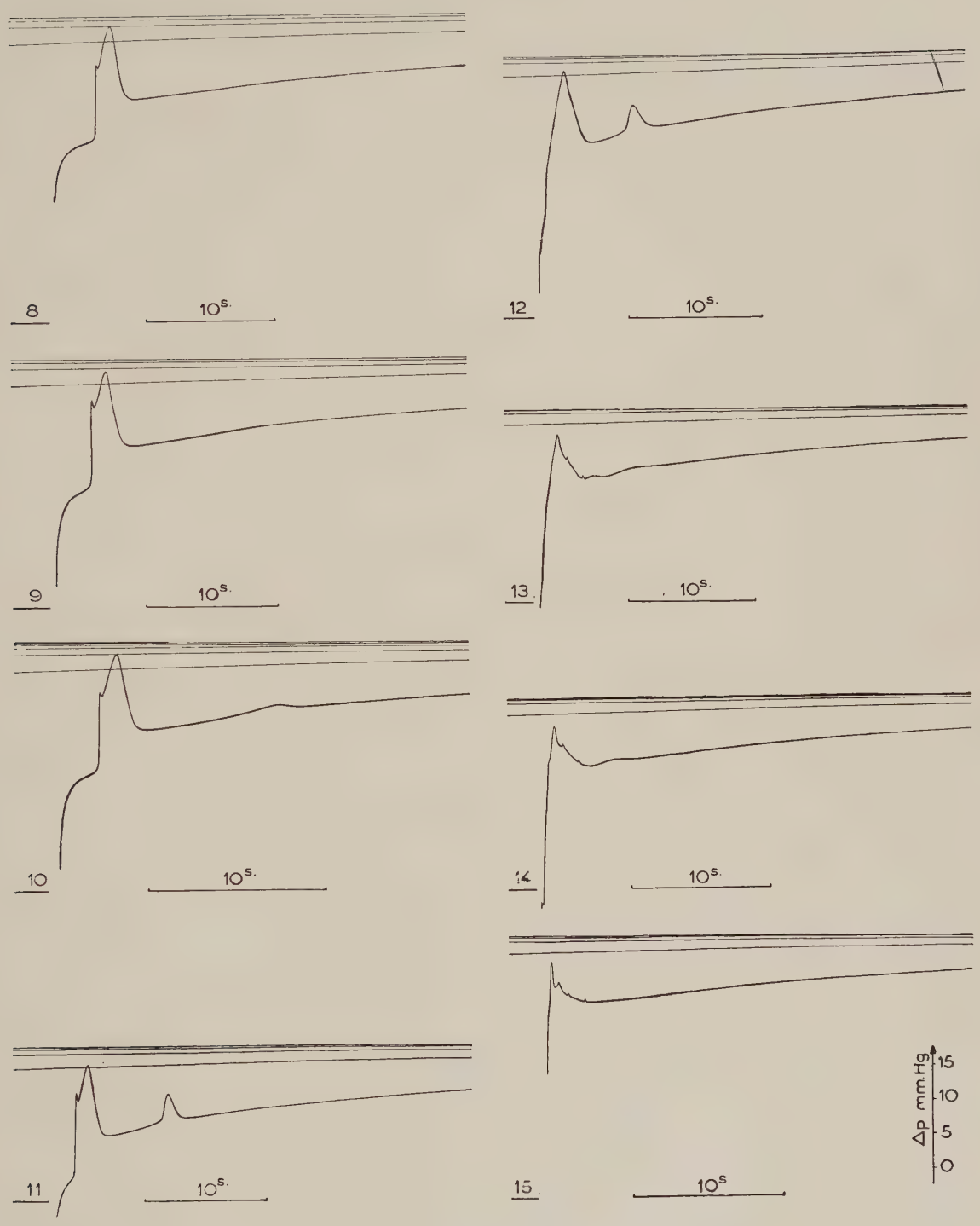

8
10s.
9
10s.
10
10s.
11
10s.
12
10s.
13
10s.
14
10s.
15
10s
Δp mm.Hg
15
10
5
0

Fig. IV, B, 2.

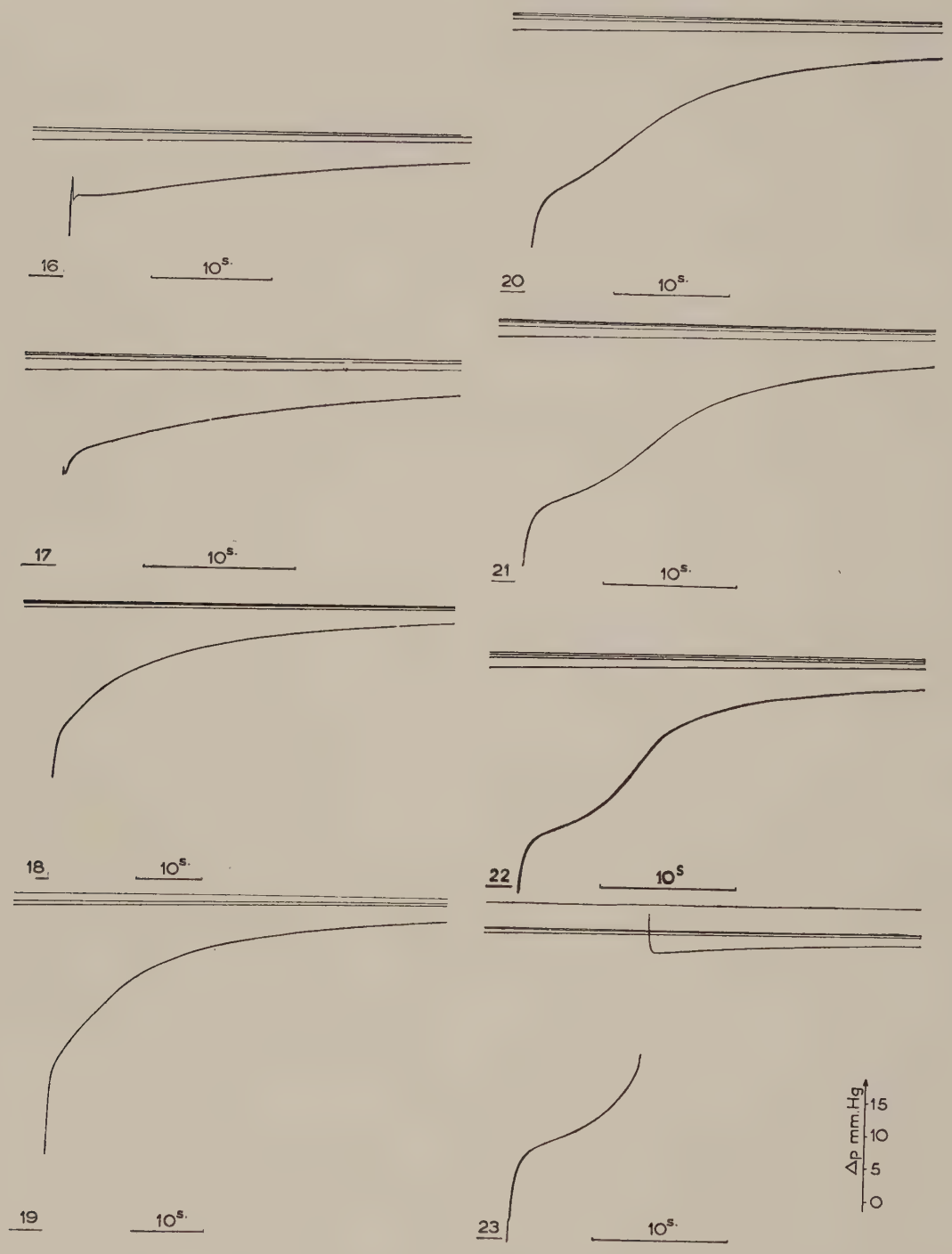

16
10s.
17
10s.
18
10s.
19
10s.
20
10s.
21
10s.
22
10s
23
10s.
Δp mm.Hg
15
10
5
0

Fig. IV, B, 3.

à 19 pour l'isobare de 508 mm Hg et pour l'intervalle de température 273° C—450° C. Sur 5, la première partie de l'enregistrement correspond à la fin de l'échauffement du mélange gazeux. La variation de pression au début de la période d'induction augmente lentement, puis elle s'accélère et devient très grande au moment de la naissance de la flamme froide. Après cette dernière, on observe une luminescence peu intense, la variation de pression diminue de plus en plus et tend vers zéro. La flamme froide de 5 a une seule crête, mais sur 6 elle en a deux ; la première crête est très aiguë par rapport à la seconde. Au fur et à mesure que l'on pénètre dans le domaine des flammes froides dans le sens des températures croissantes, on constate que la deuxième crête de la flamme froide devient de plus en plus importante par rapport à la première, le retard de la flamme diminue (167, 168). Sur l'enregistrement 10, après le passage de la flamme froide, au cours de la réaction qui lui succède, on observe vers 13 s une luminescence très intense. Cette dernière donne naissance à une seconde flamme froide qui apparaît sur l'enregistrement 11. L'intervalle entre les deux flammes est de 7 s. Cette seconde flamme ne semble pas perturber la réaction d'oxydation lente ; en effet, sur les enregistrements 11 et 12, on peut constater que les pressions avant et après la flamme sont telles que la portion de l'enregistrement qui précède la flamme se raccorde sans discontinuité à la partie de l'enregistrement qui suit la flamme. Les enregistrements 10 et 11 correspondent à un intervalle de température de 2° C ; on a une limite très nette entre les enregistrements à flamme unique et à flammes double, ce qui permet de localiser une limite A_1 dans le domaine ABCDF. Sur cette limite, on a porté le retard $(\tau_1 + \tau_{21})$ de la seconde flamme. Pour des températures plus élevées, le retard de la première flamme devient de plus en plus faible et l'intervalle qui sépare les deux flammes diminue. Sur 13, le retard de la première flamme est inférieur à 1 s et les deux petites crêtes immédiatement après le maximum de pression correspondent à deux flammes froides. Au cours de l'oxydation qui suit ces flammes, on constate qu'il y a plusieurs ondulations de la pression ; elles sont dues à des luminescences très faibles qui d'ailleurs, pour des températures plus élevées, donnent naissance à des flammes froides. En effet sur 14 et 15, on observe 3 et 4 flammes qui coïncident avec les quatre crêtes. La première flamme froide est rejetée dans l'admission à partir de la courbe G_1 ; il en est de même des flammes multiples à partir de l'enregistrement 16. Visuellement, pour 17, 18 et 19, on observe une flamme froide complexe lors de l'admission et ultérieurement une oxydation lente très importante. L'étude d'une série d'isobares permet de localiser la zone $A_1 G_1$ des flammes multiples qui est entièrement à l'intérieur du domaine des flammes froides et qui n'a aucun point commun avec la limite BCD (G_1 n'est pas une courbe limite). Dans le tableau IV, B, 2, on donne les retards des diverses flammes, c'est-à-dire l'intervalle qui les sépare les unes des autres pour le mélange à 4,6 %. Les retards des flammes diminuent lorsque la température augmente. On constate que le retard de la deuxième flamme est supérieur à celui de la première ainsi qu'à celui de la troisième pour une même température et une même pression. Pour une même température, le retard de la flamme est inversement proportionnel à la pression.

A partir des valeurs du tableau IV, B, 2, on détermine l'énergie d'activation moyenne pour chaque flamme à l'aide de la formule : $\log \tau_i = \frac{E_i}{RT} \log e + C^{te}$. Dans ces conditions on obtient les valeurs :

$$E_1 = 61\,000 \text{ calories} ; E_2 = 54\,000 ; E_3 = 49\,000 ; E_4 = 17\,000$$

Avec le mélange à 3 %, on obtient des résultats identiques à ceux obtenus pour 4,6 %, tandis qu'avec 2 %, on a toujours une flamme froide unique suivie d'une oxydation lente.

2. Nature complexe de la courbe critique des flammes froides.

Comme nous l'avons vu au chapitre III, A, la courbe d'inflammation froide présente pour les concentrations voisines du mélange stœchiométrique deux minimums et un maximum qui dispa-

raissent d'ailleurs aux faibles et fortes concentrations. Pour ces dernières, on a une courbe simple qui présente un minimum. Ces faits sont communs à tous les combustibles qui donnent des flammes froides. L'observation visuelle étant difficile aux basses pressions où l'on observe la nature complexe de la courbe critique, on peut douter de la validité des résultats obtenus du fait que les accidents sur la courbe d'inflammation sont faibles et pourraient être dus à une non-reproductibilité des expériences par suite d'une désactivation des parois du réacteur. Dans le cas où l'on réalise un vide peu poussé, on obtient en effet une courbe simple, ce qui montre bien que les produits de la réaction jouent un rôle capital dans cette région du diagramme. Avec le mode opératoire que nous avons adopté, il n'a jamais été possible d'obtenir une courbe simple pour le mélange à 4,6 %. Pour ce dernier on a précisé la courbe BCD (fig. IV, A, 1) à l'aide des enregistrements des variations de pression situés sur des isobares comprises entre 120 et 200 mm Hg. La figure IV, B, 4 représente une série d'enregistrements sur l'isobare de 140 mm Hg, qui a été choisie de façon à couper le diagramme d'inflammation entre B, C, D. L'enregistrement 1 correspond à un point situé à gauche de la limite inférieure AB, il lui correspond une luminescence très faible. Pour 2, on se trouve à l'intérieur du domaine au-dessus du point B, on a donc une flamme. L'enregistrement 3 est situé à l'extérieur du domaine des flammes froides entre les deux minimums, on observe une luminescence. Avec 4 et 5, on pénètre dans la région située au-dessus de D et on a des flammes froides. La courbe critique a donc bien deux minimums. Par les enregistrements, nous avons vérifié qu'au-dessus du point C il existe un espace très faible où l'on observe une flamme unique. On ne peut donc pas prolonger DC, ni BC vers l'intérieur du domaine comme on serait tenté de le faire du fait de la disposition des courbes. Le point C n'est pas un point d'intersection de deux courbes, mais correspond à un maximum très aigu. Le domaine d'inflammation ne peut être constitué par superposition des courbes $ABCG_1$ et A_1CDG et la courbe A_1G_1 n'a rien à voir avec la limite BCD. Des résultats semblables ont été obtenus par d'autres auteurs (69) pour des mélanges d'éther-oxyde de méthyle avec l'oxygène ou l'air.

Tableau IV, B, 2.

PRESSION (mm Hg)	T° C	τ_1 S	τ_{21} S	τ_{32} S	τ_{43} S
607	300	1,9	6,1	—	—
	304	1,5	2,6	1,9	—
	308	1,1	2,4	1,3	—
	314	1	1,5	1,1	1,6
	322	0,4	0,7	0,6	1,5
509	300	2,0	7,3	—	—
	304	0,9	6,2	—	—
	322	0,6	1,2	1,1	—
	332	—	< 0,7	0,5	1,2
410	304	2,4	4,3	—	—
	332	0,6	1,1	—	—
305	308	2,1	4	—	—
	314	1,6	2,5	—	—
206	310	4	3,1	—	—

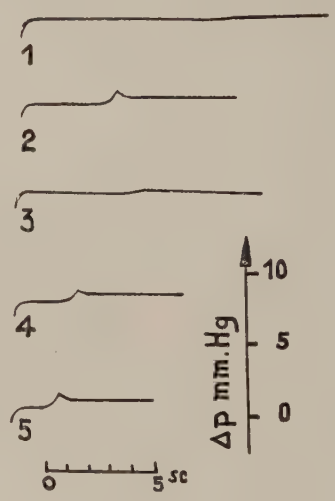


Fig. IV, B, 4.

4,6 %.
1 – p = 142 t = 316° luminescence
2 – p = 140 t = 324° Fl. froide 4 sc
3 – p = 141 t = 332° luminescence
4 – p = 140 t = 340° Fl. froide 3 sc
5 – p = 140 t = 348° — 2 sc

3. Mécanisme de l'inflammation froide.

L'oxydation des hydrocarbures à des températures inférieures à 450° C donne fréquemment naissance à des flammes froides. Elles se propagent lentement, elles sont caractérisées par de faibles élé-

vations de température et de pression par comparaison avec les flammes normales et leur spectre d'émission est identique à celui de la fluorescence de la formaldéhyde. Dans un même mélange, on peut avoir plusieurs flammes froides successives, ce qui indique bien que la combustion n'est pas complète. Au cours de l'oxydation lente qui précède la flamme froide, les analyses chimiques ont mis en évidence des produits intermédiaires (peroxydes, aldéhydes, acides) qui jouent un rôle fondamental dans l'initiation de la flamme. De nombreuses expériences (136, 154) conduisent à admettre que la flamme froide ne peut prendre naissance que si la concentration des peroxydes atteint une valeur critique. L'étude des peroxydes montre que, pour une température donnée, il existe une pression critique au-dessus de laquelle ils explosent (93, 94). En particulier l'addition de peroxyde à des mélanges de butane et d'oxygène (159) induit une flamme froide à condition de prendre une pression partielle de peroxyde égale à sa pression critique d'explosion. Ce dernier point est en contradiction avec d'autres expériences (93), mais tous les auteurs sont d'accord pour admettre que la flamme froide ne peut prendre naissance que s'il y a accumulation de certains produits intermédiaires (composés oxygénés).

L'oxydation à basse température conduit à une inflammation en deux stades si la pression est suffisamment élevée (2, 110, 215, 216, 237). Dans ces conditions, la flamme froide est suivie d'une flamme normale ; l'intervalle entre les deux flammes est d'autant plus faible que la pression est grande. A très haute pression, les deux flammes sont pratiquement confondues ; mais il ne faut pas oublier que nous avons toujours affaire à un processus en deux stades. Cette inflammation particulière est responsable du phénomène du « cliquetis » des moteurs à explosion. Dans le but d'expliquer tous ces faits expérimentaux d'une façon rationnelle, diverses théories ont été proposées ; nous exposerons ici deux d'entre elles.

4. Théorie cinétique.

Cette théorie donnée par FRANK-KAMENETZKY (77, 78) est basée sur le système d'équations symboliques suivant :

$$A + X \rightarrow B + 2\,X \qquad [1]$$
$$X + Y \rightarrow B + 2\,Y \qquad [2]$$
$$A + Y \rightarrow B \qquad [3]$$

où A représente les produits initiaux et B les produits finals, X est un produit intermédiaire formé par autocatalyse à partir de A ; Y est un produit intermédiaire formé autocatalytiquement à partir de X. Les concentrations de A, X, Y sont respectivement a, x, y et les réactions 1, 2, 3 ont pour constante de vitesse k_1, k_2, k_3. Les vitesses de formation de X et Y sont :

$$\dot{x} = k_1\, ax - k_2\, x\, y \qquad [4]$$
$$\dot{y} = k_2\, xy - k_3\, a\, y \qquad [5]$$

Ce système différentiel donne pour x et y des fonctions périodiques du temps. En effet, si, à partir du mélange initial, on suppose qu'une petite quantité x_0 du centre X est formé par une réaction secondaire et que le centre Y n'est pas présent, la concentration x est donnée par :

$$x = x_0 \exp\,(k_1\, at)$$

Supposons que la réaction de formation de Y prenne naissance et que y_0 formé soit faible ; comme x est petit, $\dot{y}$ sera négative. La concentration de Y ne peut croître que si $x > x_c = \dfrac{k_3\, a}{k_2}$.

Si l'on suppose que la réaction 1 est faiblement exothermique comparée à la réaction 3 et si $x > x_c$,

la concentration de Y croît et la réaction 3 peut se transformer en une explosion ; nous avons affaire à une explosion en deux stades. Le premier stade correspond à la période d'induction au cours de laquelle on a uniquement l'équation 1. Si dans cette phase il n'y a pas d'échauffement, le système est le siège d'un processus d'accumulation du centre X. Dès que l'on atteint x_c, le processus est modifié, car Y croît rapidement et le mélange s'échauffe. Si ce processus conduit à des pressions et des températures élevées, il y a rupture thermique et l'on a une explosion.

Si l'auto-échauffement n'est pas suffisant pour provoquer l'explosion, la concentration de Y atteint une valeur $y_c = \frac{k_1 a}{k_2}$ telle que $\dot{x}$ devient négative. y continue à croître au-delà de y_c mais x décroît jusqu'à x_c. Dès que $x < x_c$, $\dot{y}$ devient négative et y décroît ; mais dès que $y < y_c$, $\dot{x}$ devient positive et x croît. Si pour la valeur maximum de y il n'y a pas d'explosion, les concentrations de X et Y oscillent autour de x_c et y_c, on a donc affaire à un processus périodique.

Les variations de x et de y autour des valeurs critiques x_c, y_c peuvent se calculer. En effet, si l'on admet que pour $x = x_c$, la concentration de Y diffère de y_c d'une quantité v_0 relativement petite, cela revient à ne considérer que des oscillations de faible amplitude et dans ce cas elles seront sensiblement linéaires. On pose :

$$u = x - x_c \qquad v = y - y_c$$

il vient alors :

$$\dot{u} = - v\ (k_3 a + k_2 u)$$
$$\dot{v} = u\ (k_1\, a + k_2\, v)$$

En supposant que u, v sont petits, le système prend la forme :

$$\dot{u} = - k_3\, a\, v \qquad \dot{v} = k_1 a\, u$$

ce qui conduit aux expressions :

$$u = u_0 \sin (\sqrt{k_1\, k_3}\, at)\ ;\ v = - v_0 \cos (\sqrt{k_1\, k_3}\, at)$$

La pulsation des flammes froides successives est :

$$\omega = \sqrt{k_1\, k_3}\, a \quad \text{et la période d'induction}$$

$$\tau = \frac{2\,\pi}{\omega} = \frac{2\,\pi}{\sqrt{k_1\, k_3}\, a}$$

$$k_1 = k_0 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right); k_3 = k' \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right)$$

d'où :

$$\tau = \frac{K}{a} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \qquad E = E_1 + E_3$$

a dépend uniquement des concentrations initiales.

La forme particulière du domaine d'inflammation froide peut être expliquée à condition d'adjoindre au schéma initial une réaction de la forme :

$$X \rightarrow Y + B \qquad [6]$$

qui correspond à la décomposition autocatalytique de X. Dans ce cas, l'équation 4 devient :

$$\dot{x} = k_1\, ax - k_2\, xy - k_6\, x$$

et pour de faibles valeurs de y, la limite d'inflammation des flammes froides est donnée par :

$$k_1\ a = k_6.$$

Cette condition définit la limite inférieure du domaine des flammes froides en fonction de la température.

Si l'énergie d'activation de la réaction 2 est supérieure à celle de 1, $y_c = a \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{RT}\right)$ diminue avec la température et il en est de même de la concentration maximum de Y. Ceci explique la variation avec la température de la limite supérieure du domaine des flammes froides. La limite supérieure n'est pas une limite critique due à la température, mais elle est liée à la diminution progressive de l'amplitude des pulsations de la flamme froide.

FRANK-KAMENETZKY considère que X est un hydroperoxyde et Y une aldéhyde tandis que WALSH (248) suppose que Y est de la formaldéhyde, dans le but d'expliquer l'effet inhibiteur de cette dernière comme cela résulte de l'équation 4, car on sait que cette substance est un antidétonant très efficace tandis que les aldéhydes supérieures sont plutôt des promoteurs. Le fait d'identifier X avec un peroxyde implique nécessairement que la flamme froide ne peut apparaître que lorsqu'on atteint la concentration critique. La théorie montre que les peroxydes se forment avant et pendant la flamme froide.

5. Théorie thermocinétique.

FRANK-KAMENETZKY a émis l'hypothèse que les oscillations couplées de la concentration et de la température peuvent apparaître dans un système chimique homogène, siège de deux réactions exothermiques :

$$\underset{[I]}{A \rightarrow X} \underset{[II]}{\rightarrow B}$$

et dont la seconde est caractérisée par une énergie d'activation beaucoup plus grande que celle de la première. SALNIKOV (195) a montré que, dans des conditions bien déterminées, ce schéma conduit aux oscillations auto-entretenues. En effet, si l'on considère la concentration initiale comme constante et que l'on caractérise tout le mélange réagissant au moyen d'une valeur de la concentration et d'une valeur de la température, faisant ainsi abstraction de leur répartition spatiale et si la seconde réaction n'est pas autocatalytique, le processus sera décrit au moyen de deux équations différentielles du premier ordre ; l'une est l'équation cinétique et l'autre celle du bilan thermique par unité de volume.

$$\dot{x} = W\ (a,\ x,\ T) - k_2\ (T).\ x \qquad [1]$$

$$C.\dot{T} = Q_2.k_2\ (T).x - \lambda.\ (T - T_0) \qquad [2]$$

Dans ces équations a, x sont respectivement les concentrations de A et X ; T la température ; $\dot{x}$, $\dot{T}$ les dérivées par rapport au temps t ; W (a, x, T) la vitesse de la première réaction ; k_2 (T) la constante de vitesse de la seconde réaction. L'équation [2] est donnée ici dans le cas où l'effet thermique de la réaction [I] est négligeable devant celui de [II] qui est représenté par Q_2. L'échange thermique est supposé proportionnel à la différence entre les températures T du mélange réagissant et T_0 du milieu extérieur ; λ est un coefficient d'échange global et C la capacité calorifique par unité de volume qui est supposée indépendante de la concentration des composants du système. On a :

$$k_2\ (T) = Z_2.\ \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)$$

Z_2 est le nombre de chocs et E_2 l'énergie d'activation de [II].
La forme de l'équation [1] dépend des hypothèses sur le mécanisme de la réaction [I].
Si [I] est autocatalytique, on a :

$$W(a, x, T) = W_1 = Z_{11}.a.x. \exp\left(-\frac{E_{11}}{RT}\right)$$

Si [I] n'est pas autocatalysée, on a :

$$W(a, x, T) = W_2 = Z_{12}\, a \exp\left(-\frac{E_{12}}{RT}\right)$$

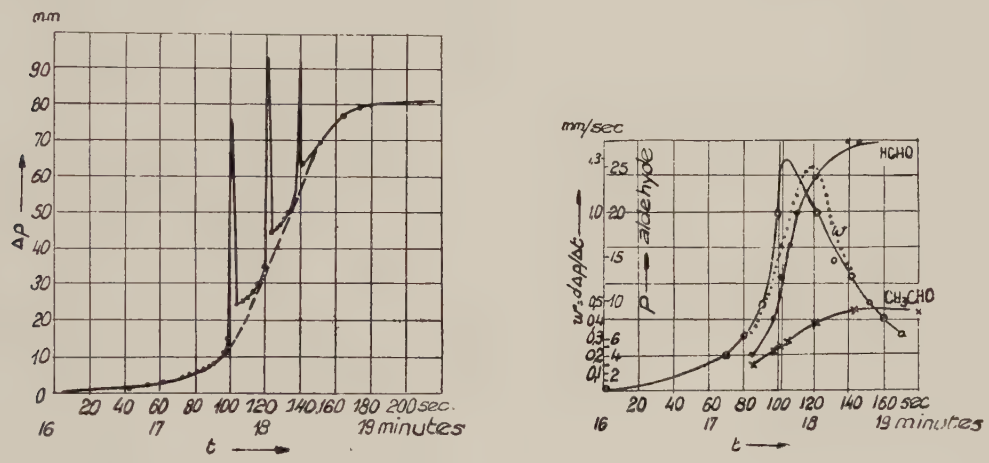
Dans ces deux cas, l'étude du système différentiel par la méthode habituelle de la théorie des oscillations montre qu'il existe un cycle limite stable, c'est-à-dire que l'on a des oscillations auto-entretenues. Des conclusions analogues sont obtenues si la vitesse de réaction est : $W = W_1 + W_2$. Nous avons donc affaire ici à un processus réactionnel du type périodique.

D'après le schéma précédent, la réaction X $\rightarrow$ B est très exothermique et par suite il y a auto-échauffement et la vitesse de [II] augmente rapidement jusqu'à ce que la concentration de X devienne faible, la température diminue, puis X se forme de nouveau et le processus peut ainsi se répéter. La formation de X d'après l'équation [1] est sensiblement exponentielle, tandis que sa destruction par la réaction X $\rightarrow$ B est beaucoup plus rapide. La substance intermédiaire X a une concentration qui croît et diminue (maximum) du fait que les coefficients de température de [I] et [II] sont très différents. Si on suppose que X est un peroxyde, on sait que, pour une concentration critique, on observe une explosion en chaîne thermique. Il est bien évident que dans un mélange donné on peut avoir plusieurs flammes successives et en particulier des flammes froides multiples. D'après ce qui précède, si la chaleur libérée est absorbée rapidement par le milieu extérieur, le phénomène périodique ne peut plus apparaître. L'instabilité thermique de la réaction lente augmente avec les dimensions du réacteur, car la transmission de chaleur aux parois est d'autant plus grande que le réacteur est petit ; par suite, l'observation de flammes multiples est plus facile avec de grands réacteurs.

6. Comparaison des théories avec les résultats expérimentaux.

Les deux théories supposent que la concentration initiale du mélange reste constante. Or, lorsque l'expérience est faite dans un réacteur fermé, la périodicité de la réaction peut ne pas apparaître, car le produit initial peut être consommé en un temps inférieur à la période d'une pulsation. Les expériences (52, 87, 162) montrent que les flammes froides périodiques apparaissent plus facilement dans les mélanges riches en combustible. En effet, avec le mélange hexane-air à 2 %, nous n'avons observé qu'une seule flamme. D'autre part, pour 4,6 %, les enregistrements 5 à 15 (fig. IV, B, 1, 2) indiquent que la quantité de substance initiale consommée $\int d(\Delta p)$ par la première flamme froide augmente lorsque la température croît et passe par un maximum pour 10. Les flammes multiples n'apparaissent que sur les enregistrements 11 à 15 et leur nombre est d'autant plus élevé que la quantité $\int d(\Delta p)$ est faible. Comme nous l'avons déjà signalé, les flammes secondaires ne modifient pas la réaction lente principale. D'après les théories, la période d'oscillation devrait être constante : or l'examen du tableau IV, B, 2 indique qu'il n'en est pas ainsi. Néanmoins, on constate que la période de chaque flamme est inversement proportionnelle à la pression initiale et qu'elle diminue lorsque la température augmente, ce qui est en accord qualitatif avec les théories. L'énergie d'activation devrait être constante ; or l'expérience montre qu'elle diminue pour des flammes successives. La théorie cinétique admet que la concentration critique des peroxydes correspond à l'instant où un accroissement auto-catalytique de la formaldéhyde apparaît et que les flammes multiples ne peuvent naître que s'il y a

une réaction entre les peroxydes et les aldéhydes qui provoque une variation périodique des concentrations de ces substances. Ceci est en contradiction avec les expériences de BARDWELL-HINSHELWOOD (17) et celles de RIEPA-CHTERN (187). On a extrait de ces dernières les courbes représentées sur la figure IV, B, 5. Le passage de la flamme froide multiple ne change pratiquement pas la concentration des aldéhydes. BARDWELL a montré d'une part que la variation de la concentration des peroxydes avant la flamme froide est exponentielle et que son passage provoque une chute brutale de concentration et, d'autre part, que l'addition de formaldéhyde au mélange initial a une influence négligeable sur la vitesse de réaction. L'examen de la figure IV, B, 5 montre que les trois flammes froides successives ne perturbent pas la vitesse d'oxydation lente principale (courbe en S) et qu'elles correspondent à une réaction secondaire. En particulier, la première flamme froide apparaît bien avant la concentration maximum des aldéhydes et la vitesse maximum de la courbe en S (courbe W tracée en pointillé). La mesure des températures dans le domaine des flammes froides (217) montre qu'il y a un échauffement considérable au moment de la naissance de la flamme froide et l'on sait d'autre part que la décomposition des peroxydes est une réaction du type thermique (95). Tous ces faits sont en accord avec la théorie thermocinétique et, en particulier, son application à l'oxydation de l'éthane a conduit NORRISH (121) à mettre en évidence l'existence d'un domaine de flammes froides avec des flammes périodiques d'autant plus nombreuses que le réacteur est grand. Dans ce cas les auteurs supposent que X est une aldéhyde supérieure.



Mélange $C_3H_8 + O_2$: 280°
Pression = 420 mm

Mélange $C_3H_8 + O_2$: 280°
Pression = 420 mm

FIG. IV, B, 5.

Ces faits montrent que, pour les mélanges hydrocarbure-oxygène très riches en combustible (équimoléculaire), la décomposition explosive des peroxydes (flammes froides) est indépendante de la réaction d'oxydation principale (courbe en S) à condition que la flamme froide ne consomme pas trop de substance initiale et que l'intensité de la première flamme froide ne soit pas suffisante pour initier le mécanisme d'oxydation à haute température (flamme normale). Ces restrictions faites, on peut dire que la flamme froide est un phénomène secondaire : mais il ne faut pas oublier qu'avec les mélanges qui encadrent le mélange stœchiométrique, la flamme froide perturbe l'oxydation lente au voisinage de la limite critique inférieure. D'ailleurs, avec ces mélanges, la courbe en S est très mal définie et le passage de la flamme provoque une oxydation importante de la substance initiale, l'oxydation étant dans ce cas beaucoup plus complexe. En particulier, les flammes multiples sont plus

difficiles à obtenir et à étudier. Tout cela indique bien qu'il faut être très prudent lorsqu'on extrapole, aux mélanges pauvres, les résultats obtenus avec ceux qui contiennent un grand excès de combustible.

L'étude des vitesses maxima de réaction des mélanges d'hydrocarbure et d'oxygène montre qu'au-dessous de 400° C, on observe un maximum et un minimum de la vitesse maximum d'oxydation lorsque la température augmente (148, 171). Ceci peut s'expliquer facilement si l'on admet l'existence d'une substance intermédiaire X susceptible de donner naissance à deux réactions; l'une conduit à une chaîne ramifiée et l'autre donne directement les produits finals. Le schéma réactionnel est le suivant :

$$A \rightarrow X \begin{cases} \xrightarrow{k'} \text{produits finals} \\ \xrightarrow{k} \text{produits finals} + \text{centres actifs de la réaction } A \rightarrow X \end{cases}$$

X peut être un peroxyde ou un radical peroxyde, ou même une autre substance. D'après le schéma, la réaction k régénère ν molécules de X et, si on représente par n_0 la vitesse d'initiation de X et la concentration de ce dernier par x, on a :

$$\dot{x} = n_0 + \varphi\, x$$

et par suite

$$x = \frac{n_0}{\varphi} [\exp (\varphi\, t) - 1]$$

avec $\varphi = k (\nu - 1) - k'$ (facteur effectif de ramification).

La vitesse d'oxydation est proportionnelle à la concentration x. Si l'on suppose que k' croît plus rapidement avec la température que le facteur de régénération $k (\nu - 1)$, φ pour une certaine température sera nul et, à partir de cette dernière, il n'y aura plus de ramification. On observera donc une décroissance de la vitesse de réaction. Pour des températures plus élevées, des radicaux plus simples apparaissent en quantité appréciable et la vitesse de réaction se met de nouveau à croître avec la température, ce qui nous conduit au processus d'oxydation lente de flamme normale. La vitesse maximum varie donc de la même façon avec la température ; elle passera par un maximum et un iminimum lorsque la température croît. Les variations de φ en fonction de la température ont été nterprétées par WALSH et MALHERBE (137 *a*) en vue d'expliquer l'allure de la courbe critique d'inflammation froide. Ils admettent que l'oxygène attaque la molécule d'hydroperoxyde X de plusieurs façons. En effet la réaction de ramification est supposée être :

$$ROOH + O_2 \rightarrow \text{radicaux.}$$

L'attaque de ROOH se fait par perte d'un atome d'hydrogène. Si le peroxyde contient deux types de liaison carbone-hydrogène, l'oxygène peut les attaquer dans deux intervalles différents de température. Les énergies d'activation pour attaquer les liaisons primaire, secondaire et tertiaire sont différentes. Dans le cas des paraffines, l'hydroperoxyde est de la forme :

$$\begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_2 - R \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; O \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; O \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; H \end{array}$$

L'attaque du carbone tertiaire correspondrait à la courbe ABC (fig. IV, A, 1) et celle du carbone secondaire à CDG. De plus cette théorie prévoit un troisième minimum de la pression critique

par suite de la présence de CH_3. La pression critique d'inflammation est inversement proportionnelle à la vitesse maximum d'oxydation lente et par suite, comme la courbe critique doit avoir deux minimums et un maximum, la vitesse maximum devrait avoir deux maximums et un minimum. Or l'étude de la vitesse maximum en fonction de la température montre que l'on a uniquement un maximum et un minimum et, par suite, la courbe critique a toujours un seul minimum ; c'est ce que l'on observe avec les mélanges voisins de l'équimoléculaire. Avec les mélanges voisins du mélange stœchiométrique, la courbe critique a deux minimums ; or nous avons vu que le point C n'est pas l'intersection de deux courbes simples de pressions critiques. Il faut conclure de là que la dégradation du peroxyde imaginé par WALSH ne rend pas compte de l'allure des courbes. L'existence de deux minimums et d'un maximum sur la courbe critique est vraisemblablement due à un effet promoteur de deux produits intermédiaires (composés oxygénés) qui sont stables ou se forment dans deux intervalles de température différents. Actuellement les analyses chimiques et spectrographiques n'ont pas encore permis d'élucider le mécanisme détaillé des réactions complexes que l'on observe dans le domaine d'inflammation froide. Le rôle spécifique de chaque substance intermédiaire ne peut donc pas être précisé.

IV, C. Étude des vitesses de réaction dans la zone des flammes froides.

On étudiera en premier l'oxydation lente de flamme froide, c'est-à-dire les vitesses de réaction à l'extérieur du domaine des flammes froides et plus particulièrement celles de la région voisine de la limite ABC (fig. IV, A, 1) et, en second, les vitesses de réaction dans le domaine ABC.

1. Vitesses d'oxydation au-dessous de la limite inférieure.

Les enregistrements 1, 2, 3 et 4 (fig. IV, B, 1) donnent la variation de pression au cours de la réaction d'oxydation lente pour une pression initiale de 507 mm Hg et les températures de 245° C, 253° C, 268° C et 270° C (mélange à 4,6 %). Sur 1, on constate que l'on a deux réactions qui se succèdent. La première se superpose à l'échauffement, sa vitesse est très faible (le maximum se trouve dans l'échauffement) ; la seconde ne débute qu'après un intervalle de temps considérable (270 s.) Lorsque la température croît, la vitesse de la première réaction croît, ainsi que celle de la deuxième, l'intervalle qui les sépare diminue, il est nul pour 268° C (enregistrement 3). Sur 4, on constate, vers 32 s, un accroissement de la vitesse de la réaction ; il correspond à la luminescence de flamme froide.

Sur la figure IV, C, 1, on a représenté les vitesses de réaction de l'oxydation lente sur l'isobare de 600 mm pour des températures de 240° C, 253° C, 263° C et 268° C. On constate sur les courbes de vitesse 1, 2, 3 et 4 que la vitesse passe par deux maximums qui se rapprochent lorsque la température augmente. On a donc bien affaire à deux réactions successives. Dans l'intervalle 0-15 s nous avons corrigé les valeurs expérimentales en tenant compte de la vitesse d'échauffement (courbe 6) ; on constate que les vitesses d'oxydation lente initiale (temps inférieur à 15 s) pour 1, 2 et 3 sont pratiquement confondues. La transition entre l'oxydation lente et la luminescence (courbes 3 et 4) est très nette. Les courbes de vitesses 4 et 5 pour la luminescence et la flamme froide montrent qu'il y a continuité dans le processus d'oxydation de part et d'autre de la limite inférieure des flammes froides. Au début de la réaction, la vitesse d'oxydation est autocatalytique (4 et 5). Sur la figure IV, C, 2, on a représenté les vitesses d'oxydation lente à température constante de 268° C et pour des pressions initiales différentes. On constate que la vitesse de réaction passe par deux maximums qui sont d'autant plus nets que la pression initiale est grande. Sur 1, le maximum de vitesse correspond à une luminescence de flamme froide. La période d'induction du premier maximum de vitesse ne tend pas vers l'infini lorsque l'on passe de 1 à 4, mais la limite est voisine de 45 s. Sur les deux figures

IV, C, 1, 2, on voit que les vitesses de réaction sont toujours très faibles ; il est impossible de les mesurer avec précision et les vitesses initiales sont fortement perturbées par la vitesse d'échauffement.

On a donné au début du chapitre IV, A les formules de la vitesse d'oxydation lente initiale dans le

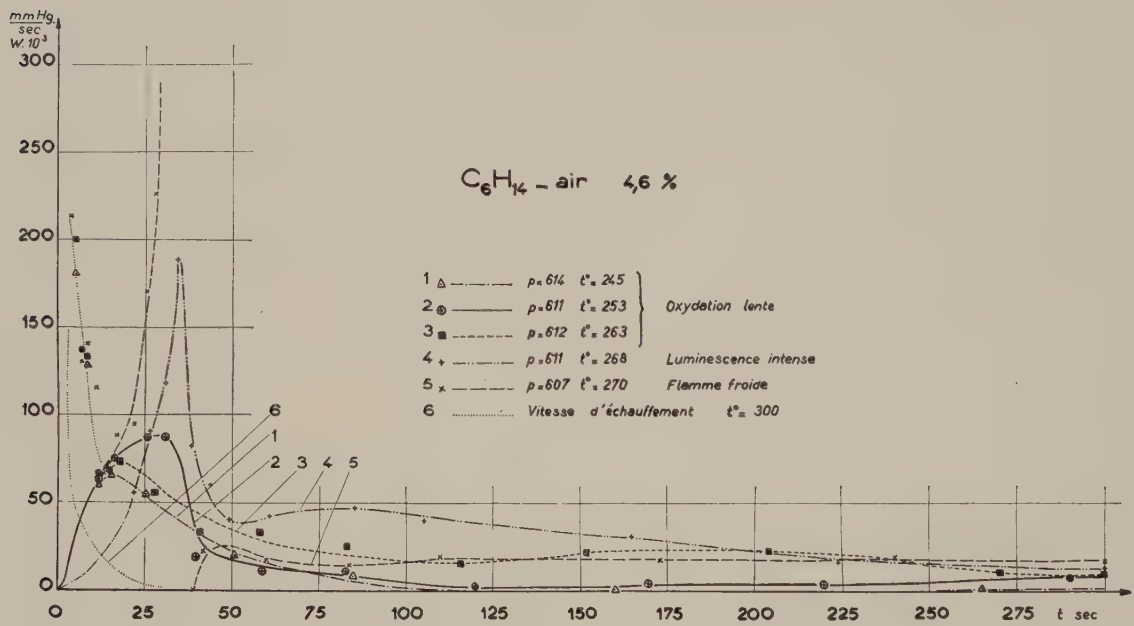


Fig. IV, C, 1.

cas d'une réaction en chaîne ramifiée. Nous avons essayé d'utiliser nos résultats expérimentaux en vue de déterminer le facteur de ramification φ. A partir des vitesses initiales on peut déterminer en principe A et φ. En effet, si on mesure les vitesses aux temps t_1 et t_2, on a :

$$W_1 = A\,[\exp(\varphi\, t_1) - 1] \quad \text{et} \quad W_2 = A\,[\exp(\varphi\, t_2) - 1]$$

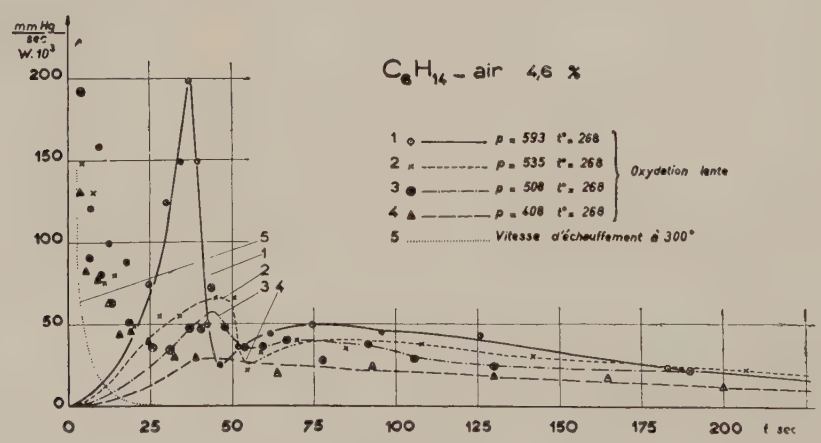


Fig. IV, C, 2.

d'où :

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{\exp(\varphi\, t_1) - 1}{\exp(\varphi\, t_2) - 1}$$

on obtient φ par approximations successives et, en portant cette valeur dans W_1, on a A.

De même à partir des enregistrements on peut déterminer A et φ, car la variation de pression est égale à :

$$\Delta p = \int_0^t W.dt = \frac{A}{\varphi} . [\exp(\varphi . t) - 1 - \varphi . t]$$

Il suffit de mesurer Δp pour deux temps différents t_1 et t_2 et d'appliquer la méthode des approximations successives en utilisant comme première valeur de φ :

$$\varphi = \frac{\log \Delta p_1 - \log \Delta p_2}{t_1 - t_2}$$

A et φ correspondent au début de la réaction lorsque l'état initial n'a été que peu modifié. Quelques calculs nous ont montré que les coefficients n et E ne restent pas constants ; par suite l'expression de φ donnée par la théorie des chaînes ramifiées n'est donc pas valable. L'étude des vitesses nous a déjà montré que l'on avait une superposition de deux réactions dont l'une débute dans la période d'échauffement et que les réactions interfèrent entre elles ; il ne faut donc pas s'étonner que les coefficients n et E varient d'une façon continue (63).

2. Vitesse d'oxydation à l'intérieur du domaine des flammes froides.

Nous avons représenté sur les figures IV, C, 3, 4 les vitesses d'oxydation des mélanges à 4,6 % et 2 % d'hexane sur l'isobare de 610 mm Hg, pour différentes températures. Sur la figure IV, C, 3,

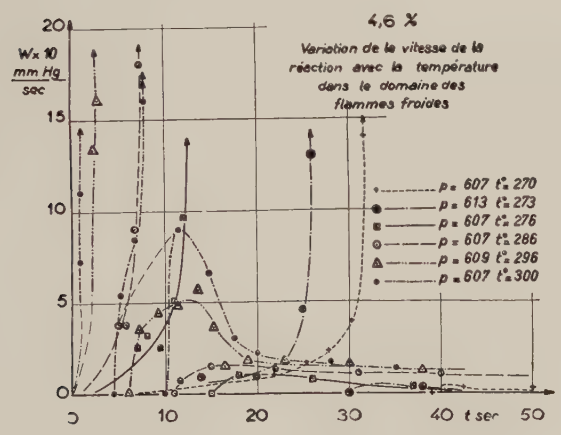


Fig. IV, C, 3.

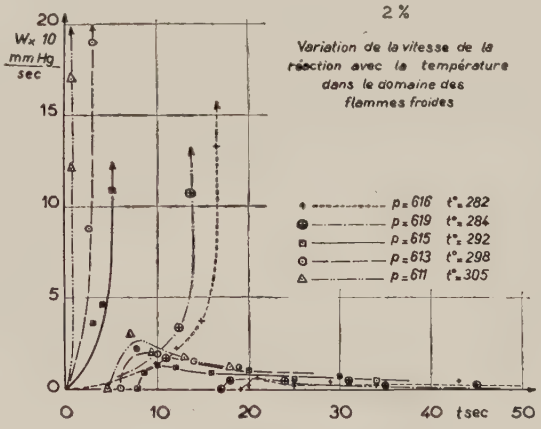


Fig. IV, C, 4.

on constate que la vitesse d'oxydation qui précède la flamme froide est autocatalytique ; elle devient infinie lorsque la flamme naît, d'où la discontinuité sur les courbes de vitesses. Après la flamme froide, on observe une réaction secondaire qui est d'autant plus importante que la température est élevée, c'est-à-dire que $\int W.dt$, pour cette réaction, augmente avec la température. A 296° C, la vitesse d'oxy-

dation secondaire correspond à une luminescence intense qui se transforme en une seconde flamme froide sur la courbe obtenue à 300° C. Pour cette dernière, on a donc deux discontinuités qui sont suivies par une oxydation secondaire encore importante.

Le système de courbes obtenues à 2 % (fig. IV, C, 4) est beaucoup plus simple et les périodes d'induction sont plus courtes que pour 4,6 %. L'oxydation secondaire est faible ; même à 305° C, rien ne laisse prévoir la naissance d'une flamme multiple. Pour toutes ces courbes de vitesses, la vitesse d'échauffement a été négligée du fait que les vitesses de réaction sont toujours grandes. L'allure des courbes de vitesses est représentée correctement par l'équation :

$$W = A \quad [\exp \quad (\gamma . t) - 1)]$$

car nous avons déjà vu, lors de l'étude des périodes d'induction, que cette relation est vérifiée.

IV, D. Étude de l'oxydation lente de flamme normale.

Dans ce chapitre on étudie les vitesses d'oxydation des mélanges hexane-air pour des températures supérieures à 450° C, c'est-à-dire les vitesses d'oxydation lente dans le domaine compris entre les flammes froides et les flammes normales. Pour bien dégager la continuité des phénomènes, nous empiéterons d'une part sur le domaine des flammes froides et, d'autre part, sur celui des flammes normales. Comme nous l'avons déjà vu, ces différents domaines se superposent fréquemment et ce n'est que dans des conditions bien déterminées qu'ils sont complètement séparés. A titre d'exemple nous avons représenté sur la figure IV, B, 3 les enregistrements (19 à 23) qui donnent (mélange à 4,6 %) la variation de pression au cours de la réaction d'oxydation lente pour une pression initiale de 500 mm Hg et pour différentes températures. Les enregistrements 20, 21 et 22 caractérisent une réaction autocatalytique et correspondent à des explosions dégénérées tandis que 23 représente une inflammation avec propagation d'une flamme normale. Au cours des explosions dégénérées, on observe une luminescence très intense ; la vitesse de la réaction croît, passe par un maximum, puis tend vers zéro. La vitesse maximum croît avec la température, elle devient très grande lorsqu'on atteint la température d'inflammation. Après le passage de la flamme, le mélange gazeux est le siège d'un phénomène de luminescence peu intense ; la vitesse de cette réaction décroît pour devenir nulle.

Comme nous l'avons déjà dit pour étudier l'oxydation lente, nous avons déterminé pour les mélanges à 4,6 ; 3 et 2 % des séries d'enregistrements analogues à ceux qui précèdent sur des lignes isobares et isothermes. A partir des enregistrements, on déduit les vitesses d'oxydation $W = \frac{d\,(\Delta p)}{dt}$ en fonction du temps t. Nous allons donner ces courbes pour les mélanges à 4,6 ; 3 et 2 %. Lorsque l'oxydation débute dès l'admission dans le réacteur, il faut tenir compte de la vitesse d'échauffement du mélange. Nous avons toujours fait cette correction de vitesse, mais elle n'est précise que si le temps est supérieur à 5 s.

1. Mélange à 4,6 %.

Vitesses d'oxydation à pression initiale constante et pour diverses températures initiales.

Sur les figures IV, D, 1, 2, 3, 4 et 5, on a représenté les vitesses d'oxydation sur les isobares de 600, 500, 400, 300 et 200 mm Hg.

Pour l'isobare de 600 (fig. IV, D, 1), d'après le diagramme (fig. IV, A, 1), les domaines des flammes froides et normales se superposent dans la région HFG. Entre 358°-461° C on a une flamme froide dans l'admission et, par suite, la vitesse ne peut être déterminée qu'après son passage. A 358°C, la vitesse d'oxydation après la flamme froide passe par un maximum et décroît. Lorsque la tempé-

rature augmente, le maximum est rejeté vers l'admission, l'on observe uniquement une décroissance de la vitesse, mais, à un instant donné, la vitesse est d'autant plus grande que la température est élevée. La quantité de substance initiale oxydée augmente (aire des courbes) avec la température. Sur la courbe des vitesses, à 461° C, on a un maximum vers 7 s et pour les températures de 471° et 481° il donne naissance à la flamme normale. Les vitesses de réactions sont toujours grandes et les débuts des réactions ne sont pas accessibles et nous avons affaire à des réactions complexes.

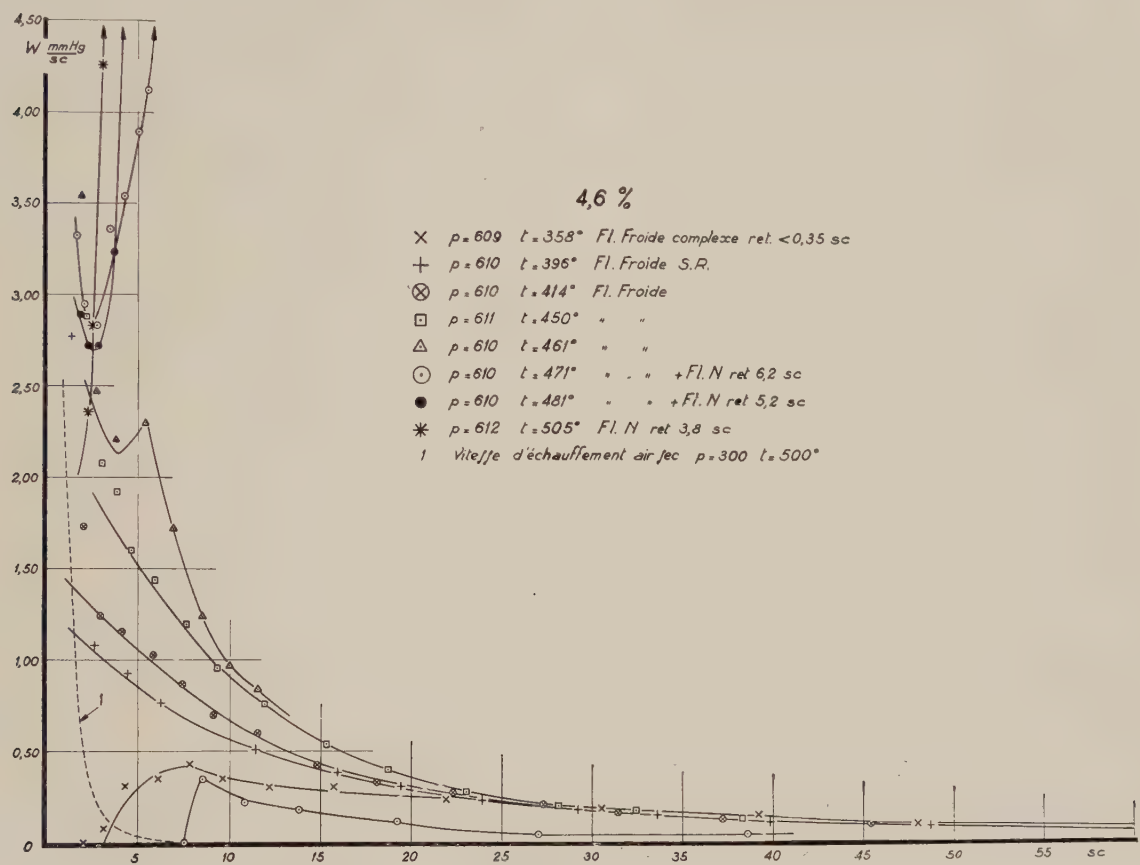


Fig. IV, D, 1.

Pour l'isobare de 500 mm Hg (fig. IV, D, 2), le diagramme (fig. IV, A, 1) montre qu'il existe un faible intervalle de températures où les flammes froides et normales sont séparées. A 396° C, après la flamme froide, la vitesse d'oxydation passe par un maximum vers 5 s. A 414° C, la valeur du maximum de la vitesse est plus grande que pour 396° C, mais il apparaît vers 4 s. A 450° C, la courbe des vitesses est au-dessus de la précédente, mais la vitesse décroît et présente un palier vers 8 s. Sur les courbes suivantes, on observe un maximum de la vitesse d'oxydation de plus en plus grand. Le temps correspondant au maximum de la vitesse augmente avec la température, mais, à partir de 491° C, il décroît. Les courbes à 491°, 494° et 502° C ont été prolongées en traits discontinus en admettant que la vitesse de réaction soit représentée par l'équation $W = A\,[\exp(\varphi . t) - 1]$. On voit nettement que les courbes des vitesses sont toujours influencées par la réaction d'oxydation qui dérive des flammes froides, mais cette influence devient plus faible aux températures élevées ; on constate que l'oxydation de flamme normale devient dans ces conditions prépondérante.

Pour l'isobare 400 (fig. IV, D, 3), la réaction d'oxydation initiale est rejetée de plus en plus en dehors de la période d'admission et d'échauffement, ce qui provoque un étalement des courbes des vitesses dans le temps et facilite leur étude. La réaction d'oxydation, après la flamme froide à 396° C, montre que la vitesse passe par un maximum, puis elle devient nulle. A 415° C, la courbe des vitesses est toujours au-dessus de celle à 396° C ; la valeur du maximum est plus grande, il est atteint plus rapidement. A 450° C, la vitesse maximum est inférieure à celle de 415° C et le temps nécessaire pour

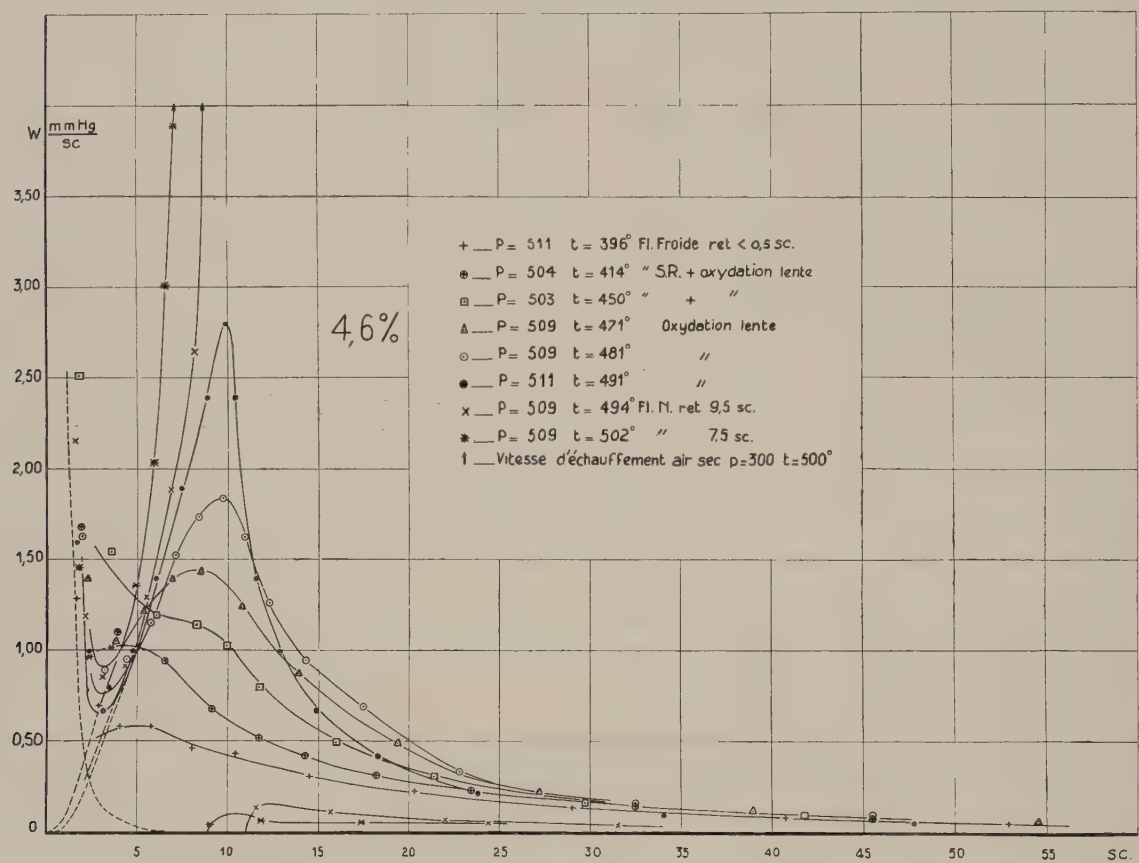


Fig. IV, D, 2.

l'atteindre est plus long. Néanmoins la quantité de substance oxydée (surface délimitée par la courbe) croît avec la température. La courbe à 481° C correspond à l'oxydation de flamme normale. Au début, on observe une irrégularité due à l'influence de la réaction de flamme froide qui est ici plus faible qu'à 450° C. Pour les températures supérieures à 481° C, nous avons prolongé en traits discontinus les courbes des vitesses en utilisant l'équation que nous avons donnée précédemment et qui ne tient pas compte de la réaction d'oxydation lente de flamme froide. Cette dernière a encore une faible influence sur la courbe à 512° C qui correspond à la flamme normale. Lorsque la température initiale augmente, le temps nécessaire (période d'induction du maximum) pour atteindre la vitesse maximum passe par un minimum de 5 s à 415° C, puis il croît jusqu'à 17 s, ce qui correspond à la température de 481° C et ensuite il décroît régulièrement. Sans l'influence des flammes froides, cette période d'induction devrait décroître régulièrement avec la température. A partir de 481° C, l'oxydation

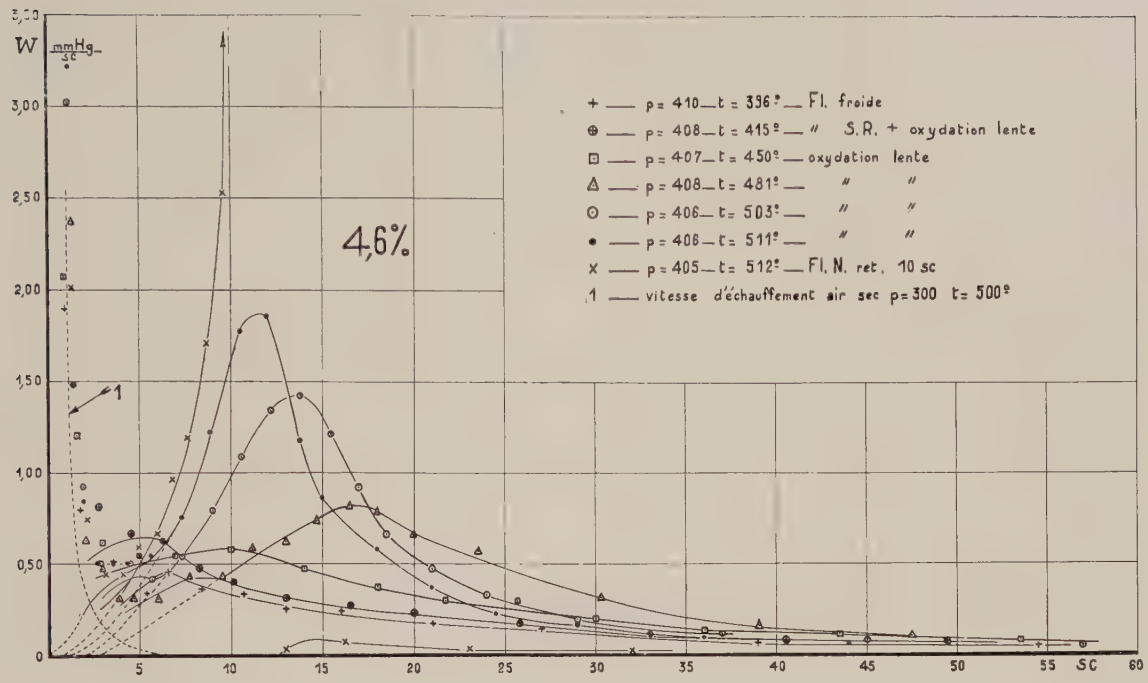


Fig. IV, D, 3.

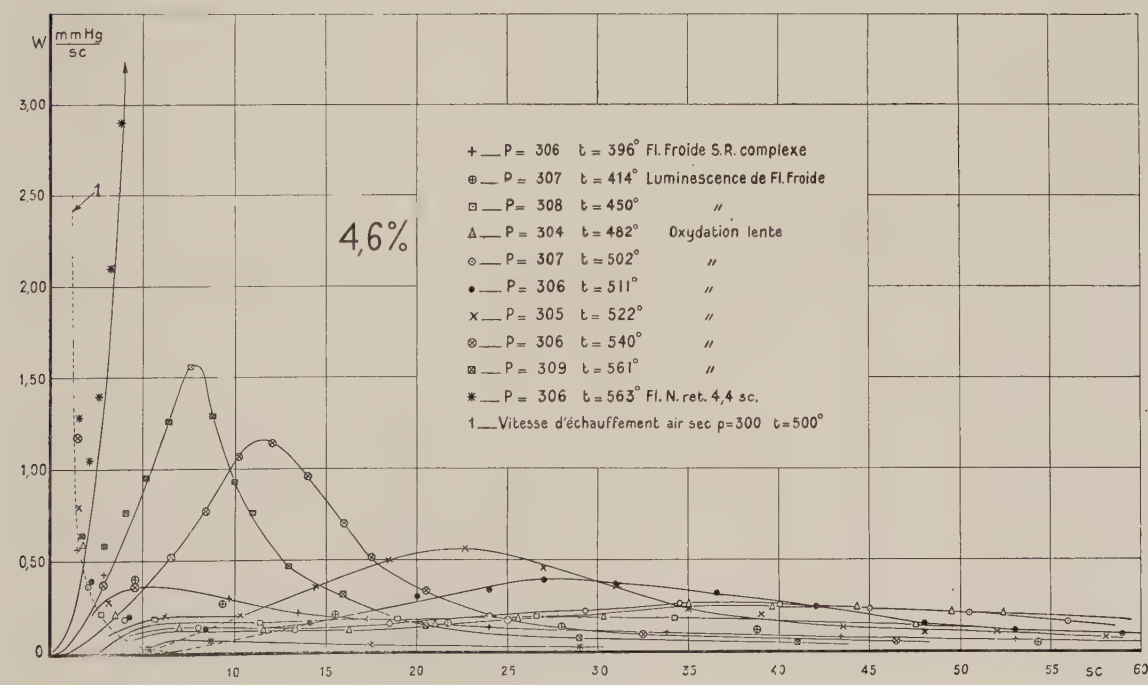


Fig. IV, D, 4.

de flamme normale devient de plus en plus prépondérante et, pour 512° C, on observe une flamme normale dont le retard est de 10 s, c'est-à-dire qui correspond au maximum du retard de la courbe critique HL (fig. IV, A, 1).

Sur la figure IV, D, 4, on a représenté les courbes des vitesses d'oxydation obtenues sur l'isobare de 300 mm Hg. L'étalement des courbes est plus grand que pour la pression de 400 mm Hg ; il est ici très facile de faire la correction due à l'échauffement du mélange initial. A 396° C, après la flamme froide complexe sans retard, la vitesse d'oxydation passe toujours par un maximum, puis elle devient nulle. La courbe des vitesses à 414° C est au-dessus de celle à 396° C, tandis que celle à 450° C est au-dessous de ces deux courbes, la valeur maximum de la vitesse étant dans ce cas beaucoup plus petite. La réaction d'oxydation lente de flamme froide devient de plus en plus faible au-dessus de 450° C. A 482° C, la vitesse croît et atteint vers 5 s une valeur maximum, puis elle reste constante dans l'intervalle 5-20 s. Après 20 s, la vitesse croît très lentement, passe par un maximum aplati entre 35-45 s, puis elle devient nulle. Cette dernière réaction correspond à l'oxydation lente de flamme normale. Les courbes à 502° et 511° C sont analogues à celle de 482°, mais la réaction d'oxydation lente de flamme normale devient de plus en plus importante. A 522° C, au début de la courbe, on observe encore une réaction due à l'influence des flammes froides. Pour des températures supérieures à 522° C, la réaction d'oxydation lente de flamme normale n'est plus perturbée par celle de l'oxydation lente de flamme froide ; l'on obtient

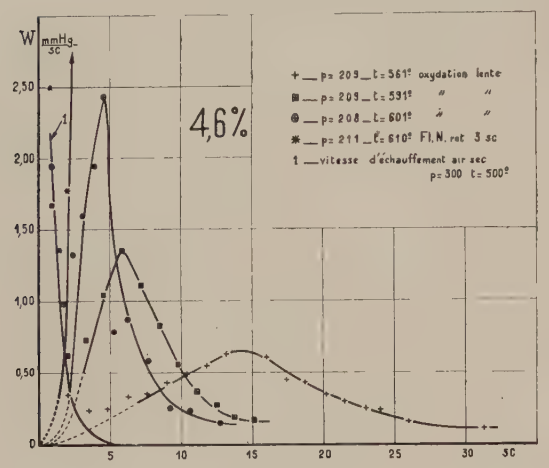


Fig. IV, D, 5.

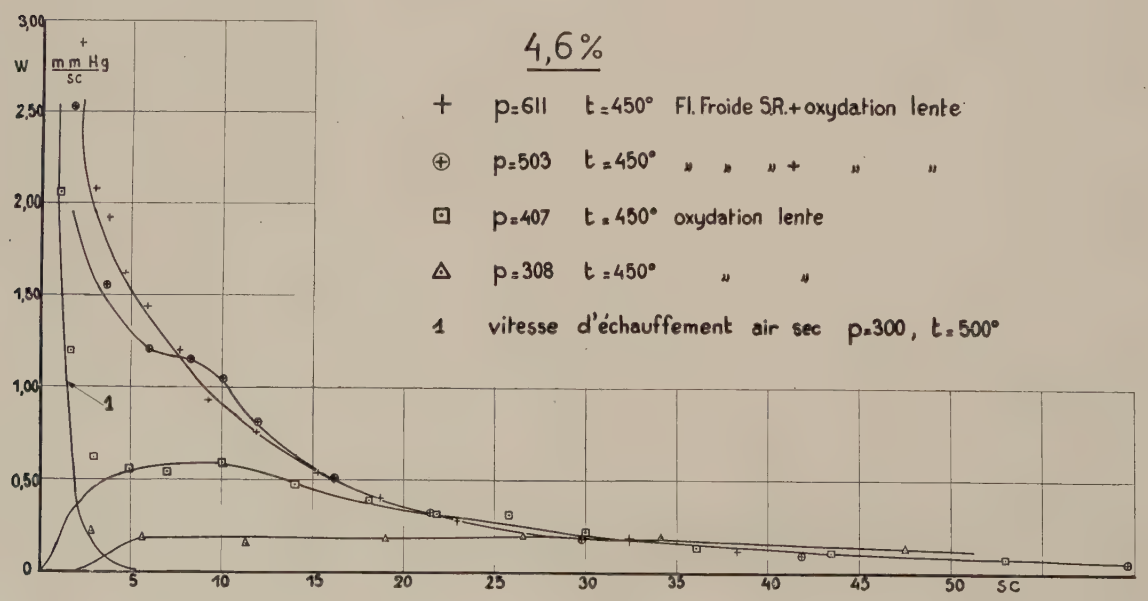


Fig. IV, D, 6.

des courbes régulières qui passent par un maximum de plus en plus proéminent, la période d'induction de ce dernier décroît lorsque la température augmente. Sur la figure IV, D, 4, on constate que les courbes à 540°, 561° et 563° C ont bien l'allure classique d'une réaction autocatalytique.

Les courbes de vitesses obtenues à 561°, 591°, 601° et 610° C sur l'isobare de 200 mm Hg sont représentées sur la figure IV, D, 5. Comme on s'est limité aux températures élevées, on a des courbes simples pour lesquelles il n'y a aucune perturbation au début de la réaction, on a affaire uniquement

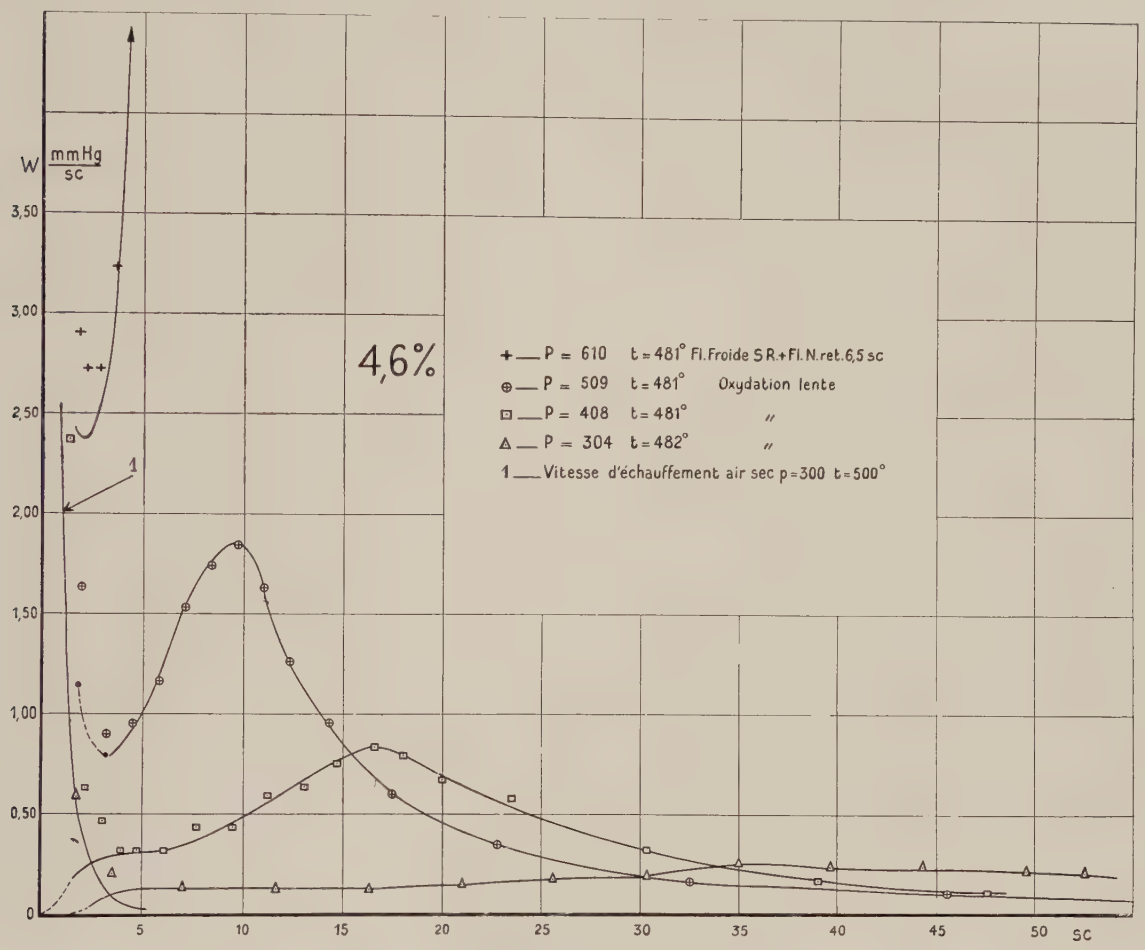


Fig. IV, D, 7.

la réaction d'oxydation lente de flamme normale. Le début de la réaction est représenté par l'équation $W = A\,[\exp(\gamma . t) - 1]$. Les vitesses d'oxydation et la valeur du maximum sont d'autant plus grandes que la température est élevée.

Ces faits nous montrent que la vitesse d'oxydation de flamme normale est perturbée par la réaction des flammes froides pour les températures inférieures à 522° C. Cette influence est d'autant plus faible que la température est élevée ; elle est pratiquement nulle pour 522° C ; or, sur le diagramme d'inflammation (fig. IV, A, 1), cette température correspond à celle du point ayant un maximum de retard critique de 10 s sur HL. L'apparition du maximum de retard critique est une conséquence de la réaction d'oxydation lente associée aux flammes froides. Pour les températures supérieures à

522° C, l'oxydation lente de flamme normale devient simple et ce n'est que dans un très faible domaine que cela est réalisé ; ce dernier est limité par la portion de courbe HL, pour laquelle le retard critique diminue lorsque la température croît.

Vitesses d'oxydation à température initiale constante et pour diverses pressions initiales.

Sur les figures IV, D, 6 à 14 sont représentées les courbes des vitesses d'oxydation pour des isothermes de l'intervalle de température de 450° — 561° C et diverses pressions initiales.

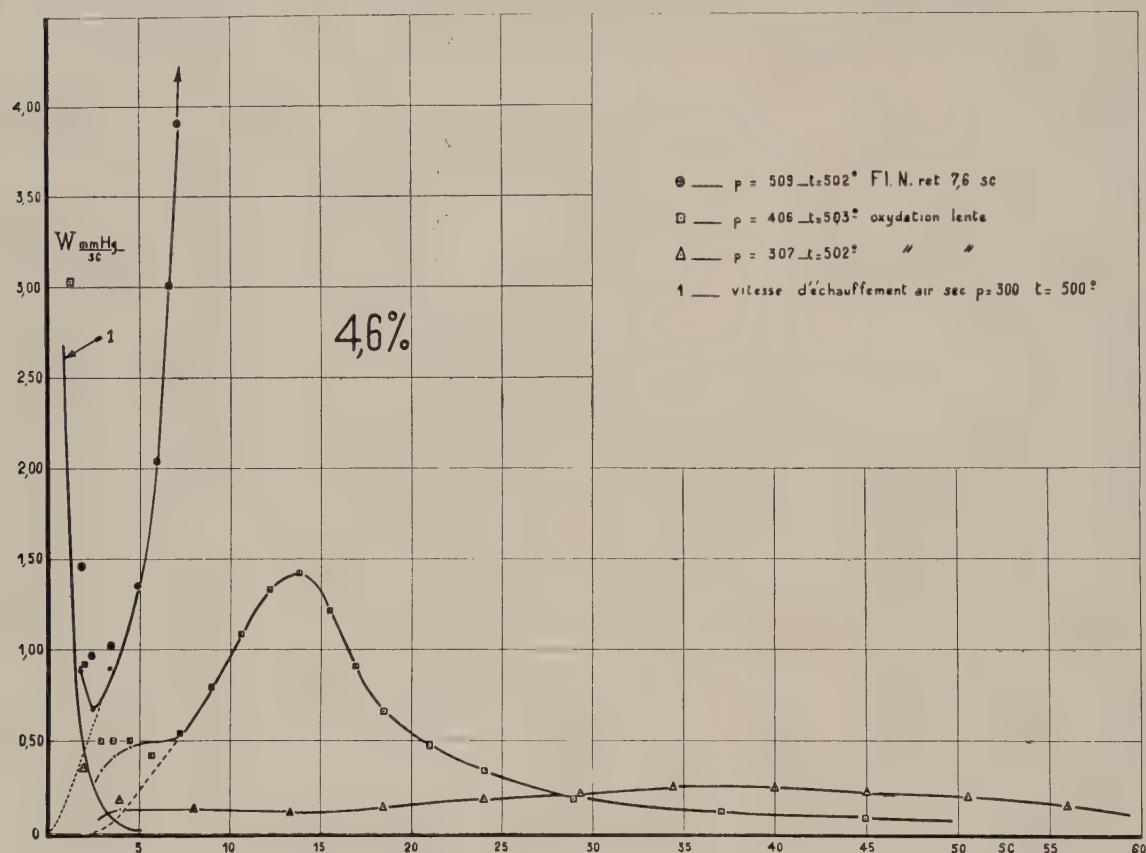


Fig. IV, D, 8.

Sur la figure IV, D, 6, on donne les courbes des vitesses d'oxydation pour la température de 450° C. Pour une pression initiale de 611 mm Hg, on observe une flamme froide sans retard au cours de l'admission du mélange gazeux ; après cette flamme, la vitesse d'oxydation décroît et tend vers une valeur nulle. A 503 mm Hg, après la flamme froide, la vitesse décroît, mais, entre 5 et 10 s, la courbe des vitesses présente un palier où elle décroît plus lentement et ce n'est qu'au-delà de 10 s qu'elle se met de nouveau à décroître régulièrement. Pour la pression initiale de 407 mm Hg, le point figuratif dans le diagramme d'inflammation (fig. IV, A, 1) est en dehors du domaine des flammes froides. Sur la figure IV, D, 6 on constate que la vitesse d'oxydation augmente et atteint une valeur maximum vers 5 s, puis elle reste constante entre 5 et 15 s, au-delà elle décroît pour devenir nulle. La courbe des vitesses à 308 mm Hg a la même allure que la précédente, mais le palier est beaucoup plus long et la valeur de la vitesse maximum est plus petite.

Sur l'isotherme de 481° C (fig. IV, D, 7), la courbe des vitesses, pour une pression initiale de 304 mm Hg, montre que la vitesse de réaction a une période d'induction de 2 s, après laquelle elle se met à croître et, dans l'intervalle de 5 à 17 s, elle reste constante. Au-delà de ce temps, elle augmente lentement, elle atteint une valeur maximum vers 35 s, ensuite elle décroît et tend vers une valeur nulle. Pour 408 mm Hg, la vitesse de réaction commence par croître, pour atteindre une valeur constante vers 3 s, puis elle se met de nouveau à croître à partir de 6 s, elle passe par un

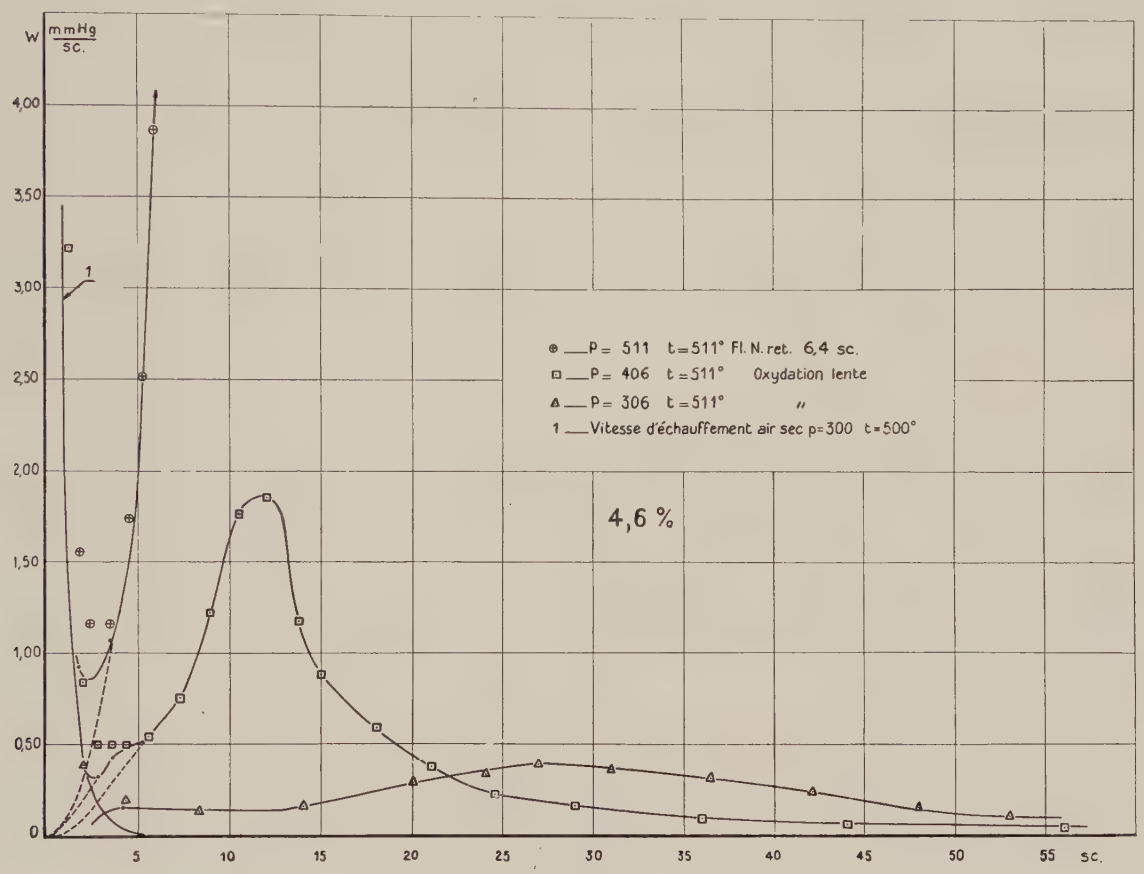


Fig. IV, D, 9.

maximum vers 17 s et au-delà elle décroît. Le début de la réaction est relatif à l'oxydation de flamme froide, la partie qui encadre le maximum correspond à l'oxydation lente de flamme normale (oxydation en deux stades). La courbe des vitesses de réaction à 509 mm Hg montre que la réaction lente de flamme froide est grande dans la période qui correspond à l'échauffement. On constate que la vitesse décroît et atteint une valeur minimum vers 3 s, puis elle se met à croître pour devenir maximum vers 10 s ; au-delà elle tend rapidement vers une valeur nulle. L'oxydation lente de flamme froide et de flamme normale interfèrent donc entre elles, la courbe des vitesses est beaucoup moins étalée que pour 408 mm Hg. Pour une pression initiale de 610 mm Hg, on se trouve dans la partie HFG, commune aux flammes froides et normales du diagramme d'inflammation (fig. IV, A, 1) et on observe une inflammation en deux stades qui évidemment correspond au processus d'oxydation en deux stades des courbes des vitesses qui précèdent.

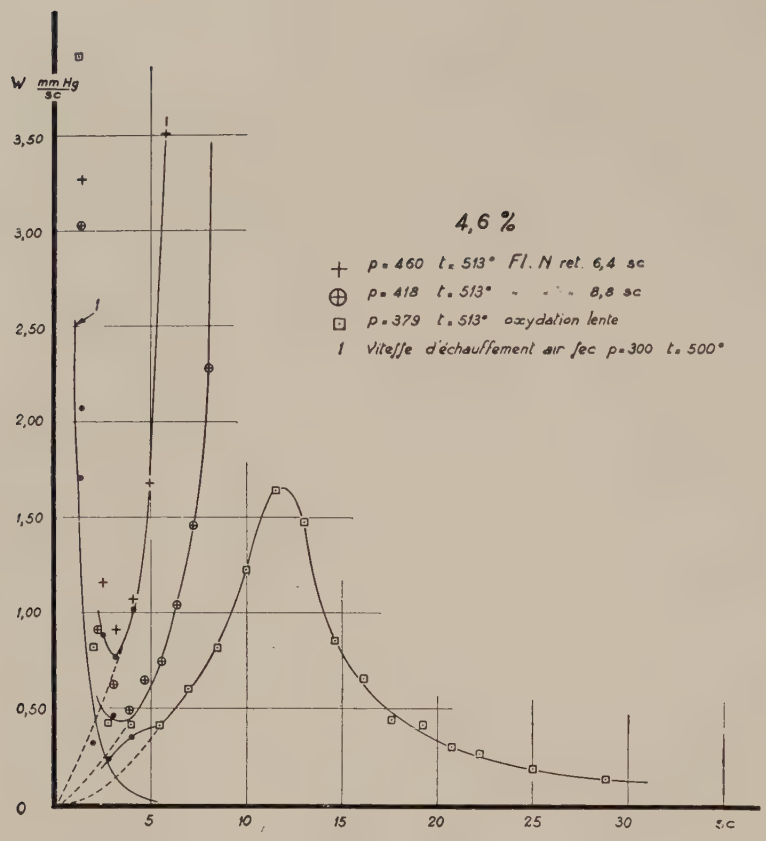


FIG. IV, D, 10.

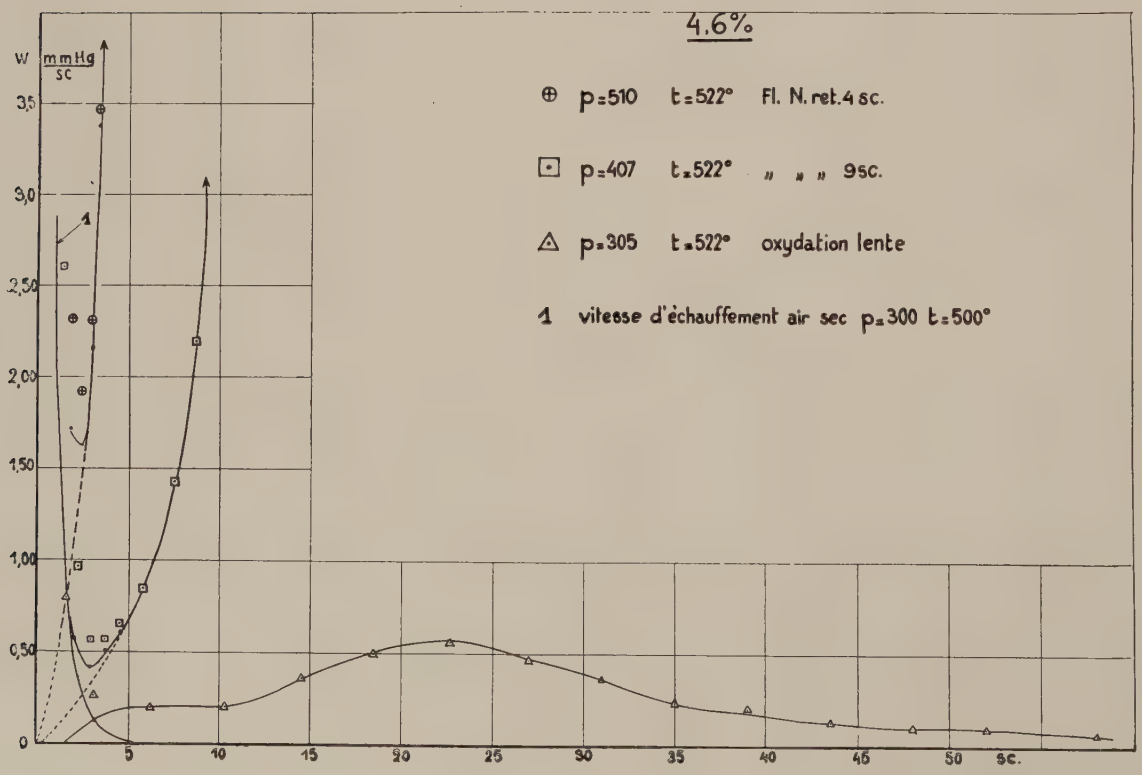


FIG. IV, D, 11.

Sur la figure IV, D, 8, nous avons représenté les courbes de vitesses d'oxydation à 502° C pour des pressions de 307, 406 et 409. Sur celle à 307 mm H_3, on constate que la réaction se fait en deux stades ; le premier se déroule à vitesse constante, le second a une vitesse qui passe par un maximum. A 406 mm Hg, l'oxydation se fait en deux étapes très nettes ; nous avons prolongé en traits discontinus la courbe des vitesses d'oxydation normale. Pour la pression de 509 mm H_3, la réaction d'oxydation se fait en deux stades qui interfèrent et donne naissance à une flamme normale.

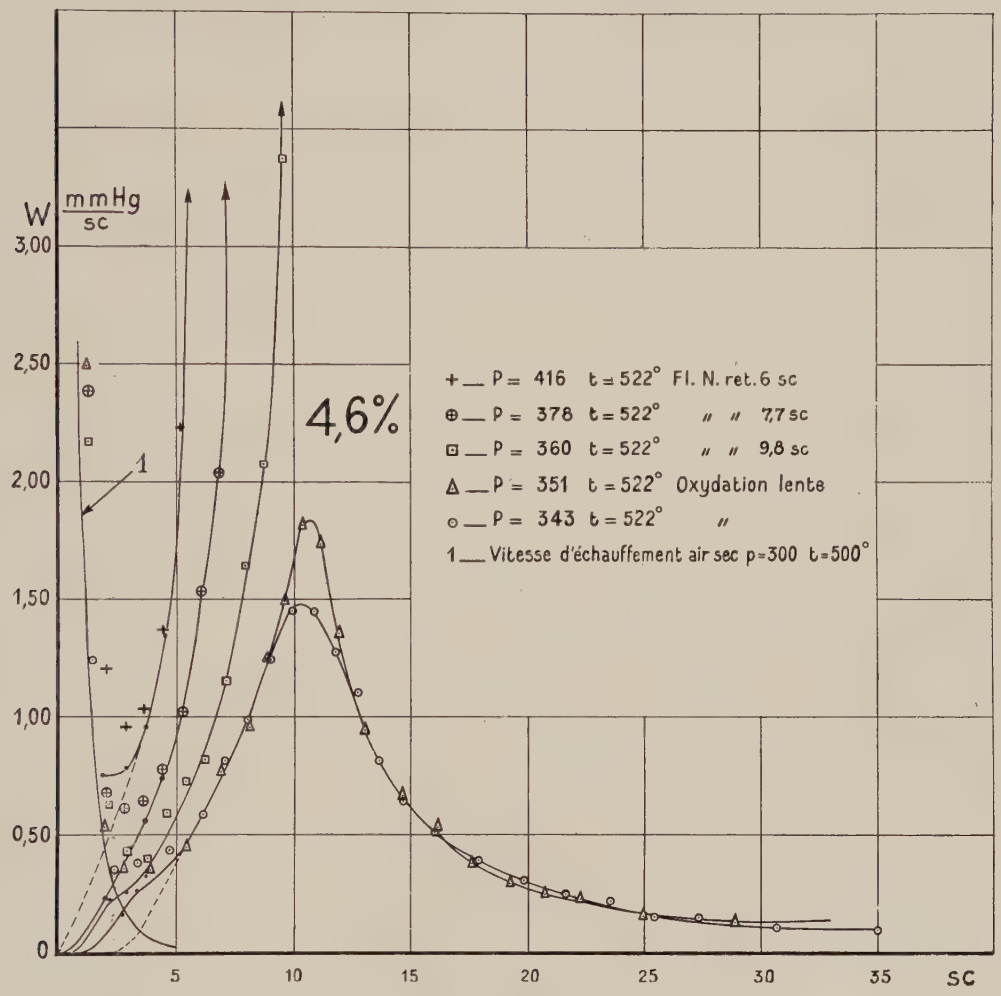


Fig. IV, D, 12.

Sur la figure IV, D, 9, on a représenté les résultats obtenus à 511° C pour des pressions de 306, 406 et 511 mm Hg. On obtient des courbes analogues à celles qui précèdent ; il en est de même sur la figure IV, D, 10 qui est relative à la température de 513° C et correspond aux pressions initiales de 379, 418 et 460 mm Hg.

Les figures IV, D, 11 et 12 correspondent à l'isotherme de 522° C. Sur IV, D, 11, pour 305 mm Hg, la courbe des vitesses montre que l'oxydation se fait toujours en deux stades ; la vitesse maximum est atteinte au bout de 23 s. Pour 407 et 510 mm Hg, on obtient des flammes normales ; les

courbes des vitesses indiquent que l'influence de la réaction d'oxydation lente des flammes froides intervient encore au début des réactions d'oxydation. Sur la figure IV, D, 12, nous avons tracé en traits discontinus les débuts des courbes des vitesses obtenues par extrapolation de la vitesse d'oxydation de flamme normale. La comparaison des courbes expérimentales et calculées met bien en évidence l'influence de la réaction des flammes froides. Dans le diagramme d'inflammation, on se trouve placé au voisinage du maximum du retard critique.

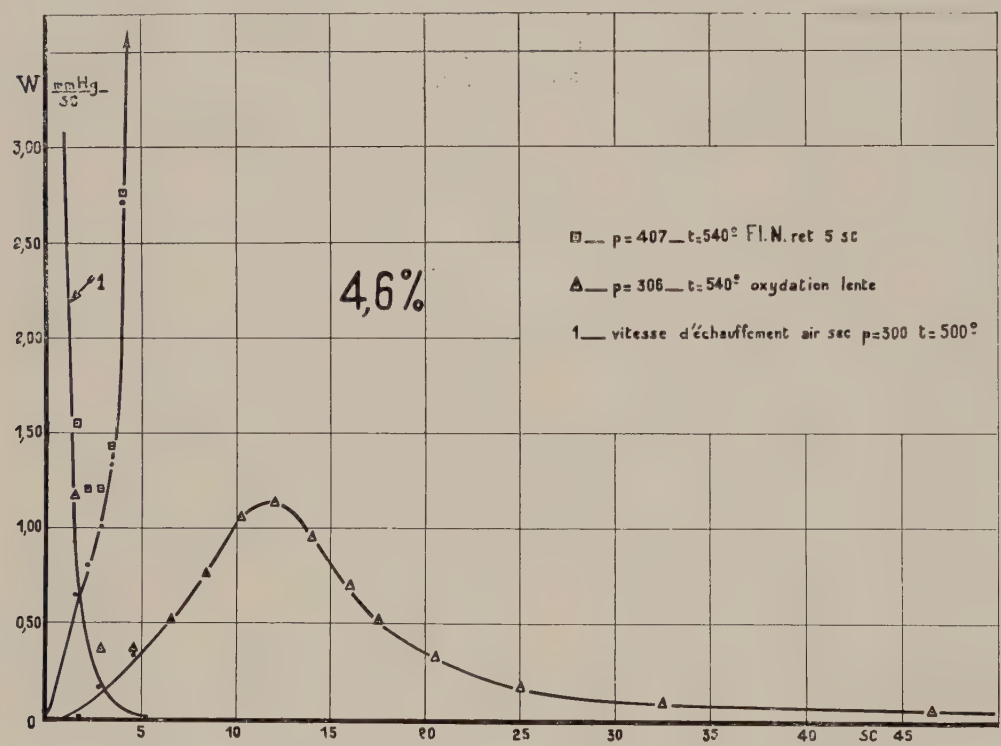


Fig. IV, D, 13.

L'étude des vitesses à des températures supérieures à 522° C montre que l'on a affaire uniquement à l'oxydation lente de flamme normale. Sur les figures IV, D, 13 et 14, nous avons représenté les résultats obtenus à 540° C et 561° C ; les courbes des vitesses ont toujours l'allure classique. Dans ces conditions, les vitesses initiales ne sont plus perturbées par la réaction d'oxydation lente de flamme froide.

2. Mélange à 3 °/o.

Vitesses d'oxydation à pression initiale constante et température variable.

Sur les figures IV, D, 15 et 16, on a représenté les vitesses d'oxydation sur les isobares 400 et 300 mm Hg.

Pour l'isobare 400 (fig. IV, D, 15), d'après le diagramme d'inflammation (fig. IV, A, 2), les domaines d'inflammation froide et normale sont complètement séparés. Pour des températures de 396° C et 414° C, on est à l'intérieur du domaine des flammes froides ; mais, à partir de 450° C, on est à l'extérieur. A 396° C, la flamme froide sans retard apparaît au cours de la période qui correspond à

l'échauffement du mélange. Après la flamme, la vitesse d'oxydation lente passe par un maximum vers 5 s, puis elle décroît et devient nulle. A 414° C, après la flamme, la courbe des vitesses est au-dessus de la précédente ; le maximum est atteint entre 5 et 7 s. Pour 450° C, la courbe des vitesses a la même allure que celle à 414° C ; mais elle est au-dessous de cette dernière. Il en résulte que la quantité de substance initiale oxydée au cours de la réaction lente de flamme froide passe par un maximum lorsque la température augmente. A 481° C, la vitesse d'oxydation croît, atteint une valeur constante vers 5 s, la courbe des vitesses présente un palier entre 5 et 18 s. Ensuite la vitesse croît très lentement, atteint vers 40 s une valeur maximum, puis, au-delà, elle décroît et tend vers une valeur nulle. L'oxydation se fait en deux stades, le deuxième correspond à l'oxydation lente de flamme normale. A 502° C, la courbe des vitesses a la même allure que celle de 481° C ; mais le maximum est plus grand, il est atteint vers 30 s. A 520° C, on a toujours une oxydation en deux stades ; la courbe des vitesses est au-dessus des précédentes et le maximum est obtenu au bout de 15 s. A 540° C, on obtient des résultats identiques ; mais ici nous avons affaire à une flamme normale. A 520° C et 540° C, on a tracé en traits discontinus les courbes extrapolées en ne tenant compte que de l'oxydation normale de façon à bien

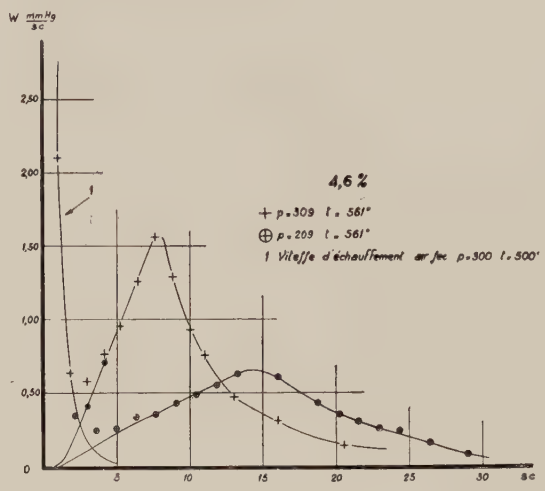


Fig. IV, D, 14.

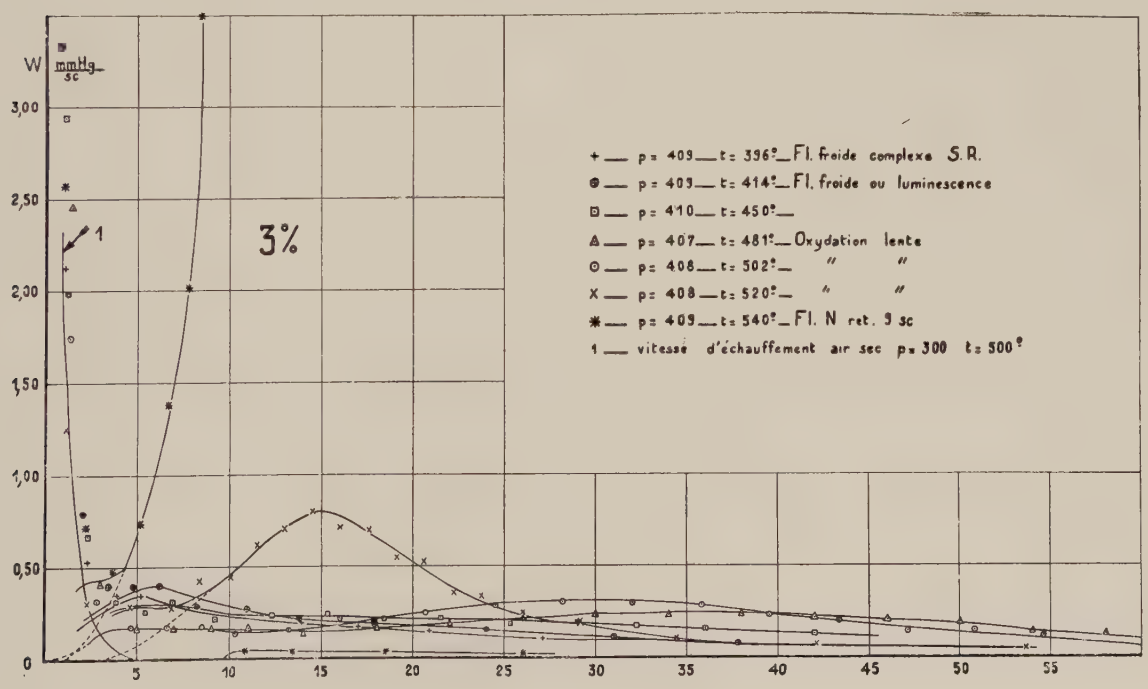


Fig. IV, D, 15.

faire ressortir l'influence de l'oxydation lente de flamme froide. Dans le diagramme d'inflammation (fig. IV, A, 2), pour la température de 540° C, on est au voisinage de la région où le retard critique passe par un maximum.

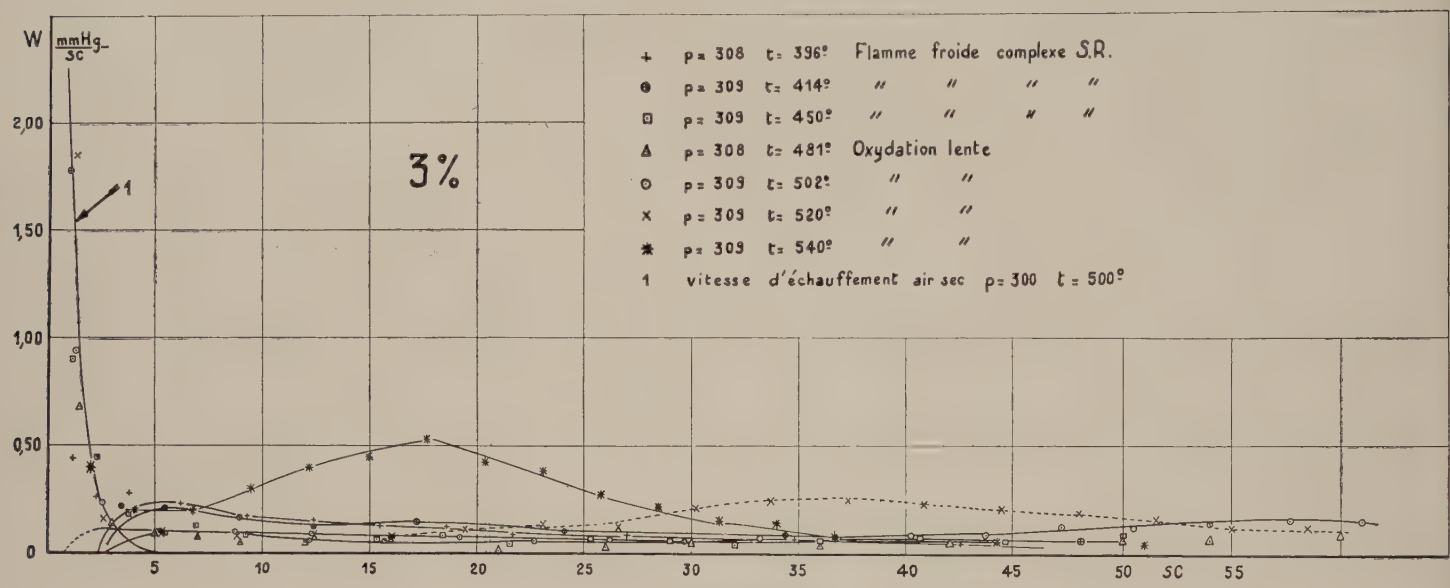


Fig. IV, D, 16.

Pour l'isobare de 300 mm Hg (fig. IV, D, 16), les courbes obtenues entre 396° et 540° C sont plus étalées dans le temps que celles de 400 mm Hg ; les phénomènes observés sont identiques. En particulier, à 540° C, la courbe des vitesses indique que l'oxydation se fait en deux stades, le premier est

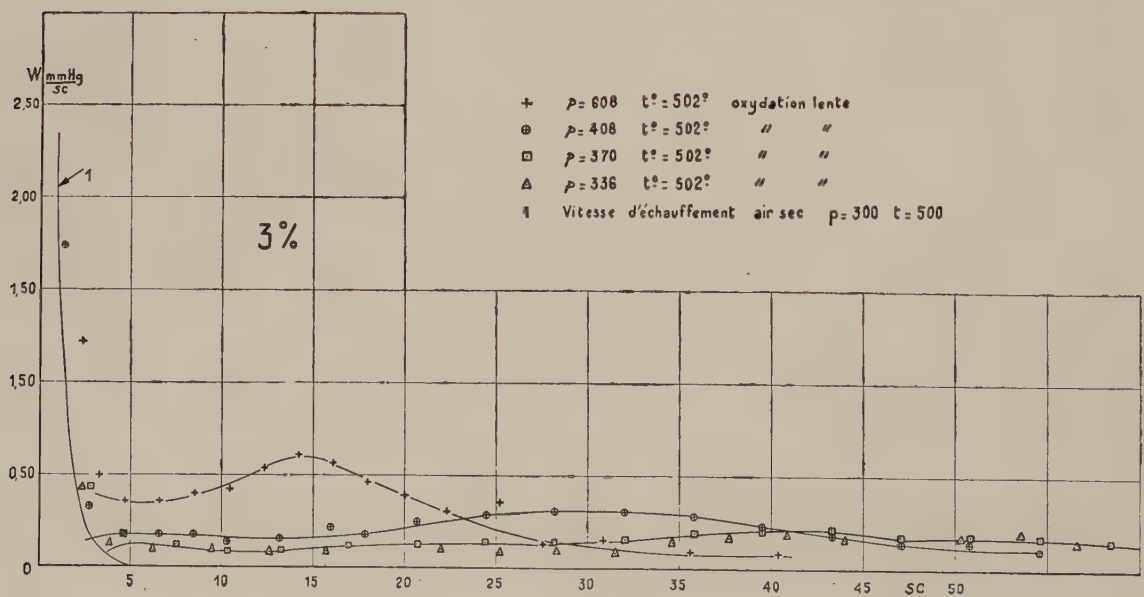


Fig. IV, D, 17.

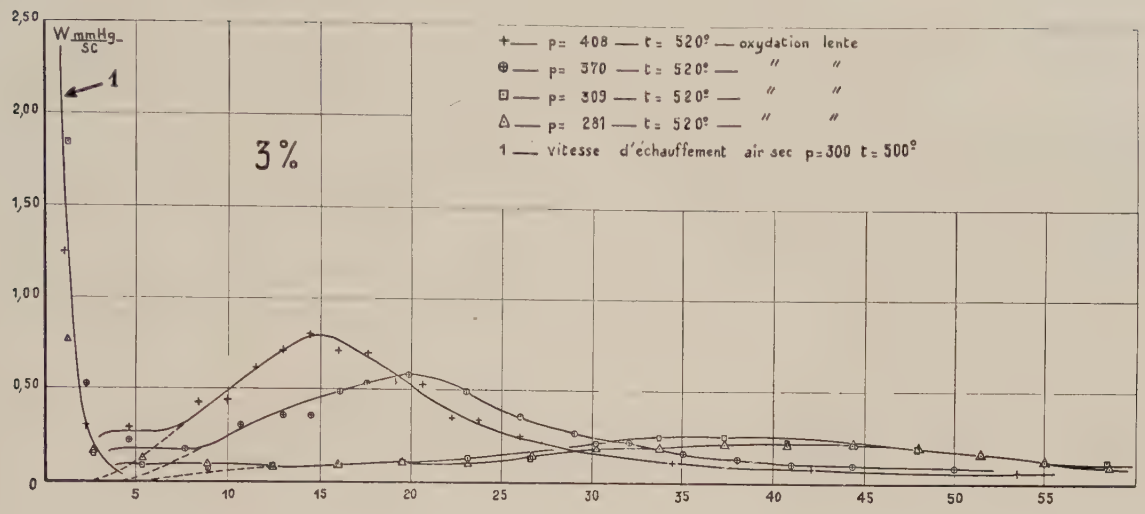


Fig. IV, D, 18.

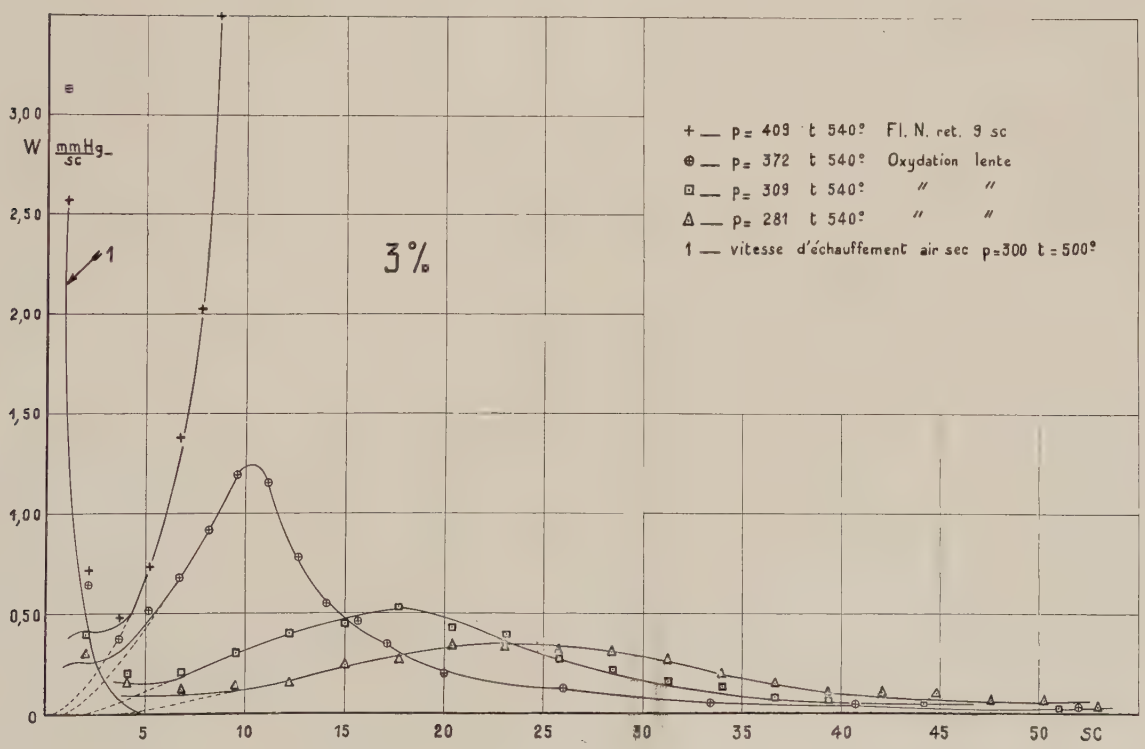


Fig. V, D, 19.

dû à l'oxydation résiduelle des flammes froides, le second correspond à l'oxydation lente de flamme normale.

Pour les pressions de 400 et 300 mm Hg, la réaction d'oxydation normale est donc perturbée par celle des flammes froides jusqu'à 540° C.

Vitesses d'oxydation à température initiale constante et pour diverses pressions initiales.

Les figures IV, D, 17 à 19 représentent les courbes des vitesses d'oxydation pour les températures de 502° C, 520° C et 540° C.

Sur IV, D, 17, la courbe obtenue à 336 mm Hg montre que la vitesse d'oxydation croît dans l'intervalle 0-5 s, puis elle reste constante entre 5 et 30 s, ensuite elle augmente lentement et

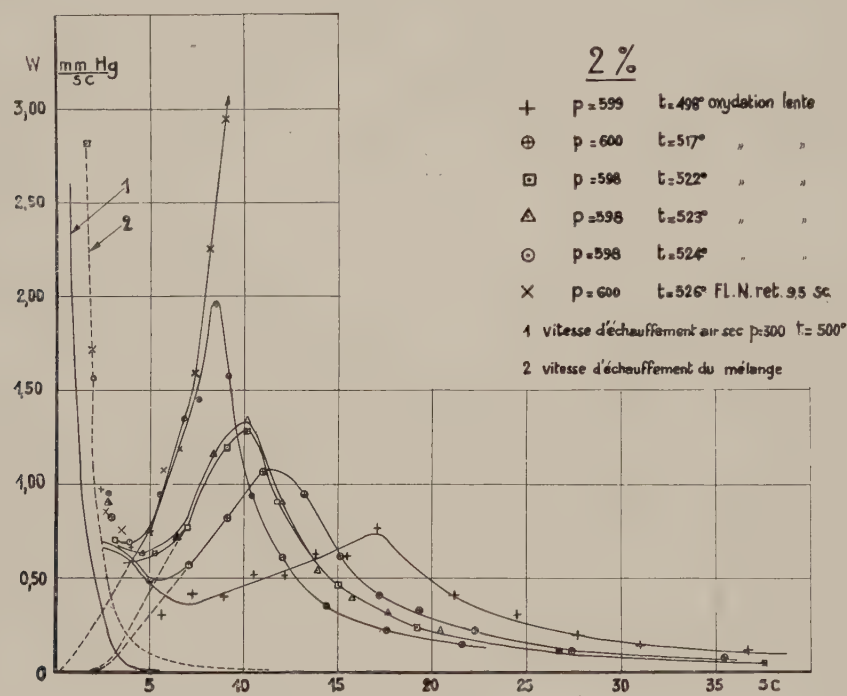


Fig. IV, D, 20.

passe par un maximum vers 45 s. Pour les pressions initiales de 370 mm et 408 mm Hg, les courbes ont toujours la même allure, mais le temps nécessaire pour atteindre le maximum diminue lorsque la pression croît. Pour 608 mm Hg, la courbe des vitesses présente un palier beaucoup plus petit. Pour les quatre pressions considérées, l'oxydation se fait toujours en deux stades. Il en est de même pour les courbes des vitesses obtenues à 520° C et 540° C (fig. IV, D, 18 et 19) pour diverses pressions. Le premier stade se fait à vitesse constante, le second correspond à une réaction auto-accélérée qui devient de plus en plus importante au fur et à mesure que la température augmente. Ces faits nous montrent que, pour le mélange à 3 %, la réaction d'oxydation résiduelle des flammes froides intervient encore dans le mécanisme de l'oxydation normale à 540° C, cette température étant voisine de celle du maximum du retard critique sur la courbe HL (fig. IV, A, 2).

3. Mélange à 2 %.

Vitesses d'oxydation à pression initiale constante et pour diverses températures initiales.

On a représenté sur les figures IV, D, 20 à 25 les vitesses d'oxydation pour divers points des isobares de 600, 550, 500, 400, 300 et 200 mm Hg. En plus, nous avons porté la courbe des vitesses d'échauffement de l'air sec à 500° C pour une pression initiale de 300 mm Hg (courbe 1) et aussi la courbe d'échauffement du mélange à la pression correspondant à l'isobare. Pour le mélange à 2 %, le diagramme d'inflammation (fig. IV, A, 3) montre que le domaine compris entre ceux des flammes froides et normales est très étendu, comparé à ceux des mélanges à 4,6 % et 3 %. Si la pression initiale du mélange n'est pas trop élevée, on constate que tous les points expérimentaux de l'intervalle

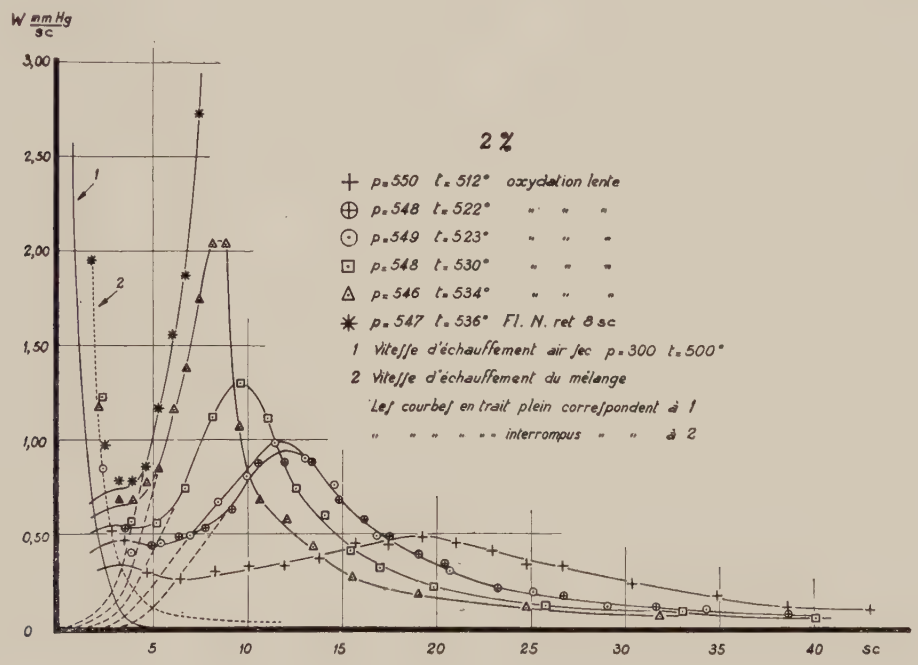


Fig. IV, D, 21.

0-3 s se placent sur la courbe 2 tracée en traits discontinus. Cette courbe 2 se déduit de la courbe 1, obtenue avec l'air, par une translation ; de plus on constate que 2 tend vers 1 lorsque la pression initiale diminue. Pour 400 mm Hg, les deux courbes sont pratiquement confondues. De là, il faut conclure que 2 correspond à la vitesse d'échauffement du mélange, c'est la courbe pour laquelle la vitesse de réaction est nulle. A partir de 2, on peut faire la correction de vitesse d'échauffement.

La figure IV, D, 20 donne les courbes des vitesses pour divers points de l'isobare de 600 mm Hg. A 498° C, dans l'intervalle 0-5 s, la vitesse d'oxydation est très mal définie ; l'examen des points expérimentaux montre que, vers la fin de cet intervalle, la vitesse diminue, atteint une valeur minimum vers 7 s, puis elle croît, passe par un maximum vers 17 s et tend vers une valeur nulle. L'oxydation se fait en deux stades. A 517° C, l'allure de la courbe des vitesses est semblable à la précédente, mais le maximum est atteint vers 12 s. Pour des températures plus élevées, on obtient toujours une oxydation en deux stades ; les courbes sont de moins en moins étalées et les vitesses d'oxydation de plus en plus grandes. Les courbes en traits discontinus font ressortir l'allure de la

vitesse d'oxydation lente de flamme normale (second stade) non perturbée par l'oxydation résiduelle des flammes froides.

Pour l'isobare de 550 mm Hg (fig. IV, D, 21), les courbes des vitesses sont plus étalées dans le temps que pour 600 mm Hg, à température égale. La courbe à 512° C montre que l'oxydation se fait en deux stades. L'oxydation lente de flamme normale devient de plus en plus importante lorsque la température augmente. A partir de 530° C, si l'on tient compte de la courbe 2, les courbes des vitesses ont l'allure classique ; on a uniquement la réaction d'oxydation lente de flamme normale, elle n'est plus perturbée par l'oxydation résiduelle des flammes froides (courbe en trait discontinu). La période d'induction relative au maximum de vitesse diminue régulièrement lorsque la température augmente.

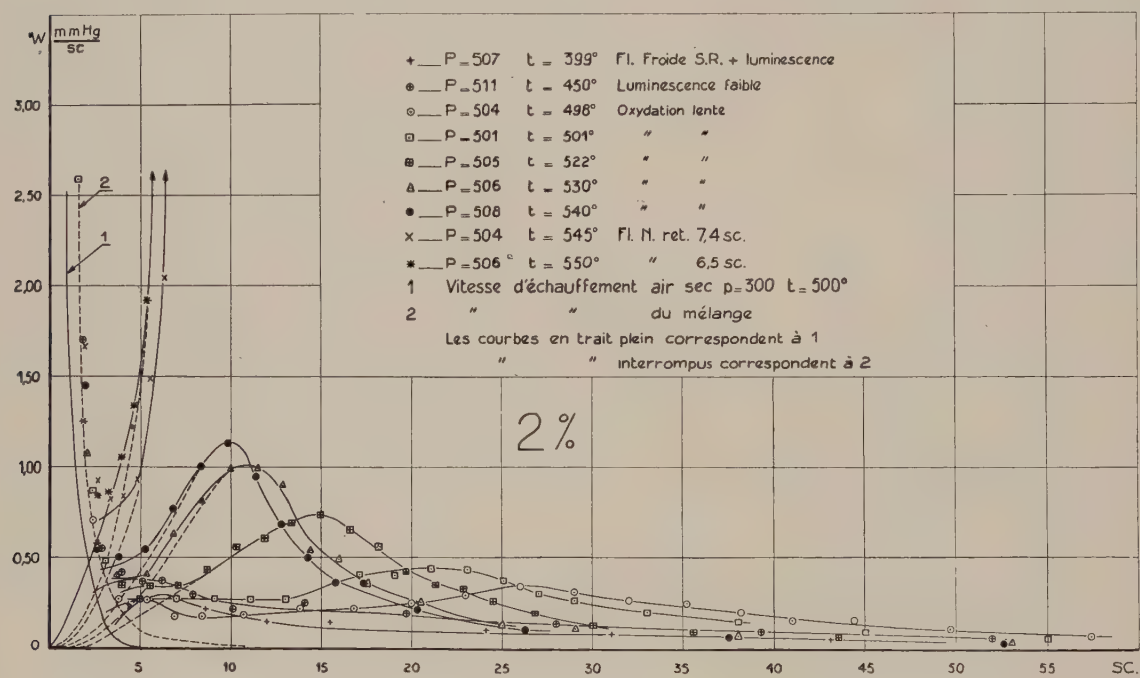


Fig. IV, D, 22.

Sur la figure IV, D, 22, on se déplace sur l'isobare de 500 mm Hg en partant de l'intérieur du domaine des flammes froides. A 399° C, après la flamme froide, la vitesse d'oxydation (luminescence) croît, atteint une valeur maximum vers 7 s, puis décroît et devient nulle. A 450° C, la courbe des vitesses correspond à l'oxydation lente des flammes froides, elle est au-dessus de la précédente, le maximum est atteint vers 5 s, au-delà la vitesse décroît. A 498° C, la vitesse d'oxydation devient maximum vers 5 s, puis elle décroît, mais, à partir de 10 s, elle se met de nouveau à croître pour devenir maximum vers 26 s, ensuite elle décroît. La réaction se fait en deux étapes. La comparaison des courbes à 399°, 450° et 498° C (vitesse du 1er stade) montre que la quantité de substance initiale oxydée passe par un maximum. La réaction d'oxydation lente des flammes froides a tendance à disparaître au-dessus de 498° C. A 501° et 522° C, la réaction d'oxydation se fait toujours en deux stades, mais le premier diminue lorsque la température croît. A partir de 530° C, si l'on tient compte de la courbe d'échauffement du mélange (courbe 2), on obtient la courbe en traits discontinus ; son allure est simple et correspond à une réaction autocatalysée du

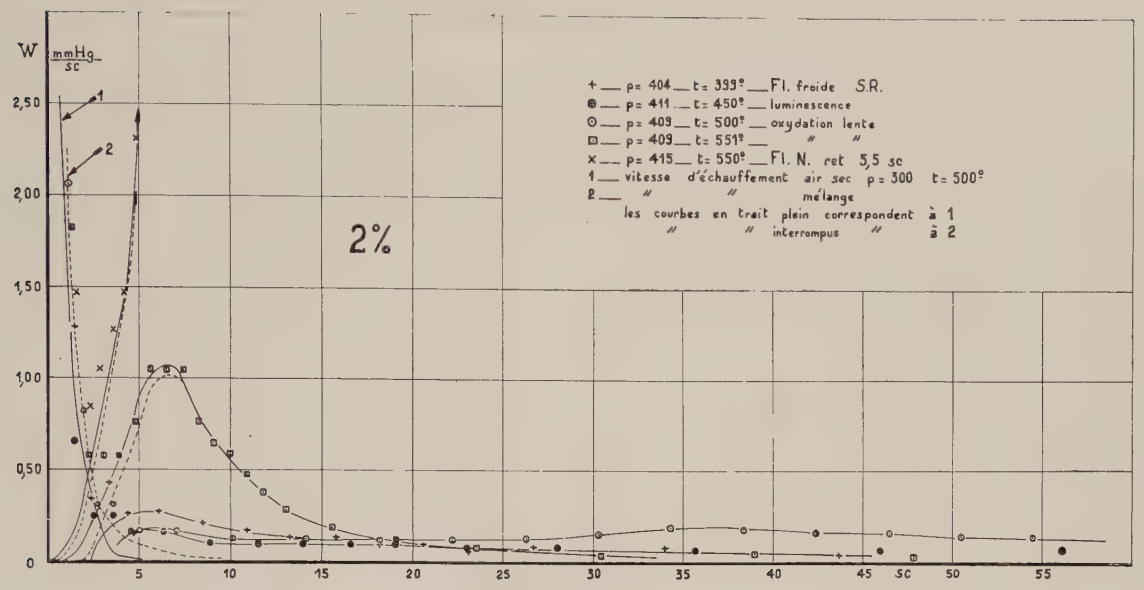


Fig. IV, D, 23.

type en chaîne ramifiée dégénérée, c'est l'oxydation lente de flamme normale. Pour 540°, 545° et 550° C, la réaction lente de flamme froide n'intervient plus au cours de l'oxydation initiale.

Pour l'isobare de 400 mm Hg (fig. IV, D, 23) on peut répéter ce qui vient d'être dit. L'oxydation des flammes froides apparaît sur les courbes à 399°, 450° et 500° C et, pour cette dernière, on a l'oxy-

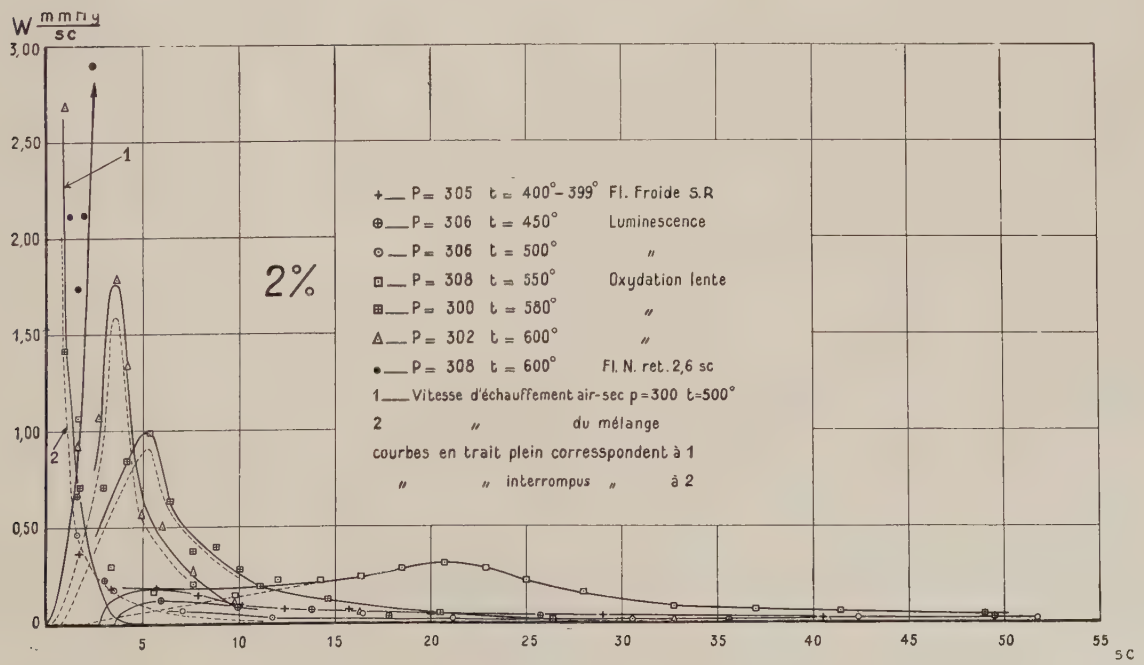


Fig. IV, D, 24.

dation en deux stades. A 550° C, en tenant compte de la courbe 2, on obtient uniquement la courbe de la vitesse d'oxydation lente de flamme normale.

Sur l'isobare de 300 mm Hg (fig. IV, D, 24), on a pris des points situés dans l'intervalle de température de 400° à 600° C. A 400° C, on observe une flamme froide sans retard, la vitesse d'oxydation après cette flamme passe par un maximum vers 6 s, puis tend vers une valeur nulle. A 450° et 500° C, les courbes des vitesses d'oxydation ont la même allure que pour 400° C. La quantité de substance initiale oxydée (surface délimitée par les courbes) diminue lorsque la température augmente ; en particulier à 500° C, cette quantité est très faible. Pour les températures supérieures à 550° C, nous avons tracé les courbes des vitesses en faisant la correction d'échauffement en utilisant les courbes 1 et 2 (courbe en trait plein et en traits interrompus). A 550° C, la courbe des vitesses n'est pratiquement plus influencée par l'oxydation lente des flammes froides, on a une courbe simple. De même, à 580° et à 600° C, les courbes des vitesses ont l'allure classique d'une réaction autocatalytique (courbe en S pour les variations de pression).

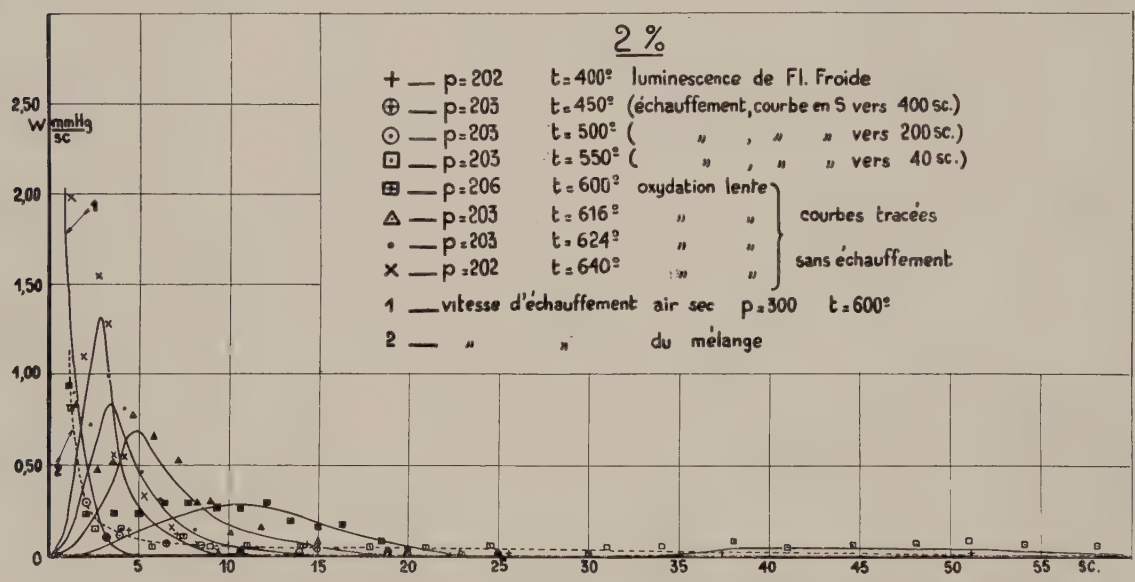


Fig. IV, D, 25.

Pour l'isobare de 200 mm Hg (fig. IV, D, 25), la courbe des vitesses d'oxydation relative à la luminescence de flamme froide a toujours la même allure, mais ici les vitesses sont très faibles. A 450° et 500° C, on observe après l'admission uniquement une vitesse d'échauffement sans qu'il y ait de trace d'une réaction d'oxydation ; l'oxydation lente de flamme normale ne débute que vers 400 s pour la première température et vers 200 s pour la seconde. Au-dessus de 450° C, pour cette pression initiale de 200 mm Hg, on a uniquement l'oxydation lente de flamme normale. A 550° C, l'oxydation débute vers 40 s ; mais la vitesse de réaction est toujours très petite, il faut atteindre la température de 600° C pour mesurer des vitesses appréciables. Les courbes obtenues à 600°, 616°, 624° et 640° C ont l'allure classique et correspondent à la réaction d'oxydation lente des flammes normales.

Pour ce mélange, nous ne donnons pas les courbes des vitesses des points situés sur des isothermes ; les résultats obtenus pour les isobares sont suffisamment nets pour nous permettre de dégager une

vue d'ensemble. D'ailleurs, à partir des courbes des isobares, on passe très facilement à celles des isothermes.

Si l'on examine le diagramme d'inflammation (fig. IV, A, 3), le maximum du retard critique sur HL n'est pas encore atteint à 600 mm Hg. D'après ce qu'on a vu pour 4,6 et 3 %, la température de ce maximum est voisine de 522° C ; on vient de voir que l'oxydation lente de flamme normale n'est plus perturbée par l'oxydation lente des flammes froides au-dessus de 530° C, tandis que, pour des températures plus basses, l'oxydation lente est une réaction qui procède d'un mécanisme en deux stades.

4. Discussion des résultats.

L'étude des vitesses d'oxydation des trois mélanges fait ressortir que la réaction d'oxydation lente entre les domaines des flammes froides et des flammes normales comprend deux régions bien distinctes : pour des températures inférieures à une température qui se localise entre 520°-540° C, l'oxydation est caractérisée par un processus en deux stades tandis que, pour des températures supérieures à 520°-540° C, le processus est en un seul stade.

Dans la première région, la vitesse de réaction peut être représentée par : $W = W_1 + W_2$; W_1 correspond à la réaction d'oxydation lente résiduelle associée aux flammes froides et W_2 à la réaction d'oxydation lente associée aux flammes normales. La vitesse W_1, lorsque la température croît, passe par un maximum, puis décroît et devient nulle entre 520°-540° C. L'existence du domaine des flammes froides ne peut s'expliquer que si l'on suppose que des produits intermédiaires (peroxydes, aldéhydes, etc...) catalysent la réaction d'oxydation et qu'ils passent par une concentration maximum lorsque la température croît. Le produit intermédiaire X devient donc instable ou il ne se forme plus lorsque la température augmente. La vitesse de réaction peut alors être représentée par :

$$W_1 = K\ (X).\ \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

la concentration (X) passe par un maximum lorsque la température croît, elle est nulle vers 520°-540° C. La vitesse de réaction W_2 correspond à la réaction d'oxydation de flamme normale, on sait que c'est une réaction du type en chaîne ramifiée dégénérée et que les centres actifs sont constitués par des radicaux simples ou des atomes. Si la réaction W_1 produit des substances intermédiaires susceptibles d'augmenter la concentration des centres actifs de W_2, on aura une réaction induite, la période d'induction de W_2 sera diminuée. On a donc affaire ici à un mécanisme analogue à l'inflammation en deux stades (flamme froide + flamme normale) (160). L'effet promoteur de W_1 sur W_2 sera d'autant plus grand que la pression initiale est grande et que la température est plus faible ; ces conditions favorisent la réaction lente résiduelle des flammes froides. De là résulte que, dans cette région, la courbe d'inflammation normale a une concavité dirigée vers les basses températures et que le retard critique augmente lorsque la température croît et atteint une valeur maximum pour $W_1 = 0$. Au-delà, le retard critique correspond à celui de la réaction W_2 non perturbée ; il décroît régulièrement lorsque la température croît.

Pour les températures supérieures à 520°-540° C, on a uniquement la réaction d'oxydation lente des flammes normales qui fait intervenir comme substance intermédiaire la formaldéhyde (analogie avec l'oxydation du méthane) (164, 165, 166) qui est relativement stable à ces températures et qui joue le rôle d'agent de ramification. La portion de courbe d'inflammation située au-dessus de 540° C a la même allure que celle du méthane (concavité dirigée vers les hautes températures) et son retard critique décroît lorsque la température augmente. La courbe d'inflammation aux moyennes et hautes températures présente un point d'inflexion au voisinage du point correspondant au retard critique maximum. Expérimentalement, au voisinage de ce point, la courbe d'inflammation est sensiblement

rectiligne ; ce n'est qu'à des températures plus élevées ou plus basses que les concavités sont de sens contraires. Ces faits et ceux donnés au chapitre III, E nous conduisent à formuler la règle suivante :

Pour tous les mélanges gazeux combustibles qui présentent un maximum du retard critique sur leur courbe d'inflammation spontanée au-dessus de 450° C, on observe nécessairement un domaine d'inflammation froide (flamme froide, flamme en deux stades) à des températures inférieures à 450° C. Inversement, l'existence d'un domaine de flammes froides implique que le retard critique passe par un maximum sur la courbe d'inflammation normale aux températures élevées. De part et d'autre du maximum, la courbe d'inflammation a sa concavité de sens contraires.

La réaction d'oxydation lente des flammes normales ayant les caractères d'une réaction en chaîne ramifiée dégénérée, la théorie des chaînes donne pour l'expression de la vitesse au début de la réaction la relation :

$$W = A\ [\exp\ (\varphi . t) - 1]$$

dans laquelle A et φ sont des fonctions des conditions initiales (pression, température, concentration). En première approximation, A peut être considéré comme constant par rapport à φ. Cette formule n'est valable qu'au début de la réaction lorsque les conditions initiales n'ont pas été trop modifiées par la réaction. En général la fonction φ pour un mélange donné est de la forme :

$$\varphi = K . p^n . \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

p = pression initiale (combustible + oxygène), T = température absolue. K, n, E sont des constantes. En principe il suffit de mesurer la vitesse initiale à deux instants différents t_1 et t_2 pour déterminer A et φ comme nous l'avons déjà indiqué au chapitre IV, C pour les flammes froides. En faisant varier la pression initiale, la température étant maintenue constante, ou bien la pression initiale restant constante et la température T étant variable, on déterminera ainsi les constantes K, n et E pour un mélange donné. La relation obtenue donne la vitesse initiale de réaction. Cette méthode d'étude n'est susceptible d'être appliquée que dans un domaine très restreint où la réaction d'oxydation lente des flammes normales n'est pas perturbée par celle des flammes froides. Pour mesurer la vitesse initiale avec précision, il est nécessaire que la vitesse d'échauffement soit faible, c'est-à-dire que la réaction d'oxydation ne soit pas trop rapide (période d'induction supérieure à 5 s). Cette condition vient encore restreindre le domaine où la méthode est applicable. Dans nos expériences avec les mélanges à 4,6 et 3 %, ces restrictions nous montrent que nous ne disposons que de quelques courbes de vitesse susceptibles d'être étudiées ; ce n'est qu'avec le mélange à 2 % (isobares 300 et 200 mm Hg) que l'étude des vitesses initiales par ce procédé est possible. Devant ces faits, nous avons dû adopter une méthode différente basée sur l'étude des vitesses maximums de réaction, qui sont toujours facilement accessibles et qui permet d'obtenir un ensemble cohérent pour les trois mélanges.

Au cours de l'étude qui précède, la vitesse d'échauffement perturbe la vitesse initiale des réactions qui ont une période d'induction inférieure à 5 s ; par suite la mesure de la vitesse est sujette à caution. Ce fait nous a conduit ultérieurement à mettre au point une méthode différentielle d'étude des variations de pression (83) qui élimine l'échauffement initial, la vitesse étant accessible une seconde après l'admission. Le dispositif comprend deux réacteurs placés dans un même four. L'un est relié à la cellule manométrique et contient le mélange à étudier, l'autre est relié à l'espace compensateur du manomètre et est rempli d'air sec. L'admission est réglée de façon que la pression initiale soit la même dans les deux réacteurs. Les volumes des réacteurs et des espaces nuisibles sont calculés de façon que, lorsque la température du four varie, les variations de pression dans la cellule et dans l'espace compensateur soient égales.

5. Vitesse d'une réaction en chaîne ramifiée.

Pour une réaction en chaîne ramifiée, la vitesse de formation des centres actifs est donnée par l'équation différentielle (35, 199 *b*) suivante :

$$\dot{n} = n_0 + \varphi . n + D \ddot{n}$$

n_0 = vitesse d'initiation ; φ = coefficient effectif de ramification ; D = coefficient de diffusion des centres ; n = concentration des centres ; $\dot{n}$ et $\ddot{n}$ sont les dérivées première et seconde par rapport au temps t. (Les formules que nous allons déduire sont valables pour une réaction en chaîne ramifiée dégénérée d'après SEMENOV.) Dans ce qui suit, on néglige la diffusion des centres actifs ; par suite on a l'équation simplifiée :

$$\dot{n} = n_0 + \varphi . n$$

d'où on tire :

$$n = \frac{n_0}{\varphi} . [\exp (\varphi . t) - 1]$$

Si $\Delta\tau$ est le temps moyen de formation d'un maillon de la chaîne, la vitesse au début de la réaction est égale à :

$$W = \frac{n}{\Delta\tau} = \frac{n_0}{\varphi . \Delta\tau} . [\exp (\varphi . t) - 1]$$

Nous avons supposé φ constant, mais en réalité il varie lorsque la réaction progresse ; il est fonction des concentrations des corps réagissants, de la température et de la pression. De plus, si la vitesse de réaction est grande, c'est-à-dire si l'on est loin des conditions initiales, n est grand, n_0 peut être négligé dans l'équation différentielle. Soit p la pression du mélange initial à l'instant t (quantité des substances initiales qui n'a pas encore été oxydée). Pour $t = 0$, la pression initiale est p_0. La vitesse de réaction à l'instant t est :

$$W = \frac{n}{\Delta\tau} = - \frac{dp}{dt}$$

on a d'après l'équation différentielle si n_0 est négligé :

$$d n = \varphi . n . dt = - \varphi . \Delta\tau . dp$$

Or $\Delta\tau$ est inversement proportionnel à la pression p du mélange. D'où :

$$\Delta\tau = \Delta\tau_0 \frac{p_0}{p}$$

L'équation de la vitesse devient :

$$W = \frac{n}{\Delta\tau} = - \frac{1}{\Delta\tau} \int_{p_0}^{p} \varphi . \Delta\tau . dp = - p \int_{p_0}^{p} \varphi . \frac{dp}{p}$$

La dérivée de la vitesse par rapport à p est :

$$\frac{dW}{dp} = \frac{W}{p} - \varphi$$

La vitesse passe par un maximum pour $\frac{dW}{dp} = 0$. On a :

$$W_{max} = p_{max} \cdot \varphi_{max}$$

Pour une réaction en chaîne ramifiée avec rupture des chaînes en phase gazeuse et sur les parois, φ est une fonction de la forme :

$$\varphi = A.\, p^{n_1}.\exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) - B.\, p^{n_2}.\, \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) - C.\, p^{n_3}.\, \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right)$$

Les termes correspondant à A, B, C sont respectivement le coefficient vrai de ramification et les coefficients de rupture en phase gazeuse et sur les parois. $E_1 > E_2 > E_3$; $n_1 > 0$; mais n_2 et n_3 peuvent être négatifs.

Dans le cas où l'on étudie la vitesse en fonction du temps, T est constant. Par suite φ devient :

$$\varphi = K_1.\, p^{n_1} - K_2.\, p^{n_2} - K_3.\, p^{n_3}$$

Si l'on remplace φ par cette valeur dans l'expression de W et que l'on intègre, il vient :

$$W = \frac{K_1.p}{n_1} \cdot (p_0^{n_1} - p^{n_1}) - \frac{K_2.p}{n_2} \cdot (p_0^{n_2} - p^{n_2}) - \frac{K_3.p}{n_3} \cdot (p_0^{n_3} - p^{n_3})$$

Pour $p = p_{max}$, on obtient W_{max}, mais on sait que cette vitesse est égale à :

$$W_{max} = p_{max} \cdot \varphi_{max}$$

En égalant les deux valeurs de W_{max}, on obtient une relation qui donne p_{max} en fonction de p_0 et par suite on a :

$$W_{max} = f\,(p_0)$$

De cette façon on a la relation $W_{max} = f\,(p_0, T)$.
Un cas particulier important est celui où φ est égal à :

$$\varphi = k.\, p^n.\, \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \text{ (on pose } n = n_1)$$

on a :

$$\varphi = \varphi_0 \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right)^n \text{ et } K_1 = \frac{\varphi_0}{p_0^n}$$

Cette relation a été vérifiée pour un grand nombre de réactions d'oxydation, mais il ne faut pas oublier qu'elle n'est pas rigoureuse. En particulier, elle ne tient pas compte des réactions de rupture. SEMENOV a fait le calcul dans le cas où $n = 1$; en effet il pose $\varphi = A.\, p - \frac{B}{p}$, puis il fait $B = 0$. Dans les formules obtenues, il remplace φ_0 par $k.\, p_0^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$; or son calcul suppose $\varphi_0 = A.p_0$. Il y a là une incohérence qui pratiquement n'a pas une grande importance. En effet le calcul, dans le cas où n est quelconque, a été fait par P. BLANQUET (21) et conduit à des formules qui ont la même forme mais qui diffèrent par des coefficients. En particulier la formule qui donne la vitesse maximum à un coefficient qui varie peu avec n. Dans le cas général, il suffit d'utiliser les formules que nous avons données et remplacer φ par sa valeur. On a :

$$W_{max} = p_{max} \cdot \varphi_0 \cdot \left(\frac{p_{max}}{p_0}\right)^n = \frac{\varphi_0}{p_0^n} \cdot p_{max}\,(p_0^n - p^n_{max})$$

d'où on tire :
$$\frac{p_{max}}{p_0} = (n+1)^{-\frac{1}{n}}$$

La vitesse maximum est donc égale à :
$$W_{max} = (n+1)^{-\left(1+\frac{1}{n}\right)} \cdot \varphi_0 \cdot p_0$$

La vitesse de réaction W est égale à :
$$W = -\frac{dp}{dt} = \frac{\varphi_0 \cdot p}{n} \cdot \left[1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)^n\right]$$

Pour obtenir p en fonction du temps, il suffit d'intégrer cette équation :
$$\int_{p_{max}}^{p} \frac{dp}{p\left[\left(\frac{p}{p_0}\right)^n - 1\right]} = \int_{t_{max}}^{t} \frac{\varphi_0}{n} \cdot dt$$

Ce qui donne :
$$L\left(\frac{p_{max}}{p}\right) + \frac{1}{n} \cdot L\left(\frac{p^n - p_0^n}{p^n_{max} - p_0^n}\right) = \frac{\varphi_0}{n}(t - t_{max})$$

On remplace p_{max} par sa valeur et l'on obtient :
$$p = p_0 \left[1 + n. \exp\left[\varphi_0 . (t - t_{max})\right]\right]^{-\frac{1}{n}}$$

Cette dernière formule n'a pas un grand intérêt pratique. Celle qui donne la vitesse maximum permet de déterminer n et E à partir de la mesure de la vitesse maximum expérimentale. En effet on a :
$$W_{max} = k\,(n+1)^{-\left(1+\frac{1}{n}\right)} . p_0^{n+1} . \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Si on opére à $T = C^{te}$, on a :
$$\log\left(\frac{W_{1\,max}}{W_{2\,max}}\right) = (n+1) . \log\frac{p_{0_1}}{p_{0_2}}$$

d'où l'on tire n.
De même, à pression initiale constante, on a :
$$\log\left(\frac{W_{T1\,max}}{W_{T\,2max}}\right) = -\frac{E \log e}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

d'où E.

Dans la formule générale donnant W_{max}, le facteur $(n+1)^{-\left(1+\frac{1}{n}\right)}$ a une influence négligeable sur la détermination de n, car $n \geqslant 1$. On peut donc prendre la formule de Semenov :
$$W_{max} = K . p_0^{n+1} . \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Dans ces conditions on peut écrire pour $T = C^{te}$
$$\log W_{max} = (n+1) \log p_0 + C^{te}$$

et pour $p_0 = C^{te}$:

$$\log W_{max} = -\frac{E \log e}{R} \cdot \frac{1}{T} + C^{te}$$

Si on écrit la condition d'inflammation, on a :

$$W_{max} \geqslant \text{constante}$$

La courbe des pressions critiques est alors :

$$\log p = \frac{E \log e}{(n+1) R} \cdot \frac{1}{T} + C^{te}$$

Le coefficient de température peut être calculé à partir de E et n.
La courbe de vitesse de réaction nulle, dans le cas le plus général, est donnée par $\varphi = 0$. Ce qui donne la relation :

$$p^n . \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) + K\, p^{n'} . \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right) = C^{te}$$

avec $n = n_2 - n_1$; $n' = n_3 - n_1$; $E_2 - E_1 = E$ et $E_3 - E_1 = E'$. Cette courbe correspond au lieu des points pour lequel la période d'induction de la réaction est infinie.

6. Étude des vitesses maximums en fonction de la pression et de la température initiales pour les mélanges à 4,6 ; 3 et 2 %.

D'après ce qui précède, si l'on utilise les coordonnées ($\log W_{max}$, $\log p$) et $\left(\log W_{max}, \frac{1}{T}\right)$, on doit obtenir des droites dont les coefficients angulaires permettent de déterminer n et E pour un mélange donné. Les vitesses maximums ont été mesurées pour des séries de pressions et de températures initiales pour les mélanges à 4,6 ; 3 et 2 % d'hexane-air. Nous avons utilisé la pression totale p_t (combustible + air) au lieu de la pression p (combustible + oxygène), car $p = k.p_t$.

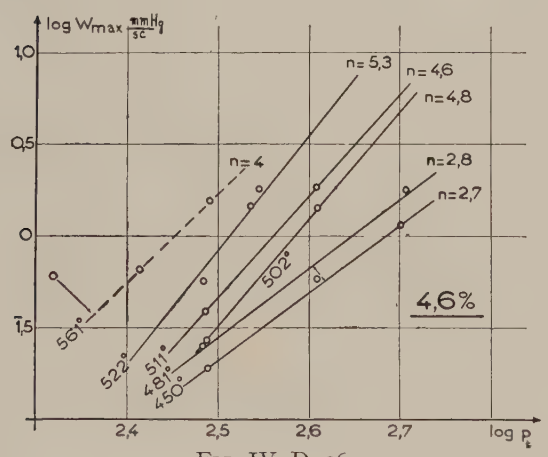


FIG. IV, D, 26.

Pour 4,6 % (fig. IV, D, 26), la constante n a une valeur voisine de 3 pour T° C < 500° C ; au-dessus de cette température, n est voisin de 5. L'examen de la figure montre que n n'est pas une véritable constante. Sur la figure IV, D, 27, on constate que, pour des températures supérieures à 500° C, l'énergie d'activation diminue lorsque la pression croît. Pour 207 et 307 mm Hg, l'énergie d'activation est égale à 46 500 calories ; pour les pressions de 406 et 505 mm Hg, elle est égale à 30 000 calories. Pour des températures inférieures à 470° C, l'énergie d'activation est voisine de 12 000 calories. L'examen de la figure IV, D, 27 montre que, pour une pression donnée, E passe brutalement d'une valeur à une autre pour une température d'autant plus basse que la pression est plus élevée. En effet, les températures de transition à 505, 406 et 307 mm Hg sont respectivement de 470° C, 480° C et 502° C. Nous avons déjà vu que, dans le domaine d'oxydation lente, on a affaire à une oxydation en deux stades,

qui est d'autant plus nette que la pression est élevée et que la température est basse. Lorsque l'énergie d'activation est comprise entre 9 000 et 13 500 calories l'oxydation lente de flamme normale est fortement perturbée par l'oxydation résiduelle des flammes froides. Cette influence diminue lorsque la température augmente, elle ne disparaît que vers 520° C. Effectivement il faut atteindre cette température pour obtenir une valeur constante de l'énergie d'activation (46 500 calories) qui n'est d'ailleurs obtenue pour 4,6 % qu'avec des pressions inférieures à 300 mm Hg. Cette énergie d'activation correspond à l'oxydation lente de flamme normale.

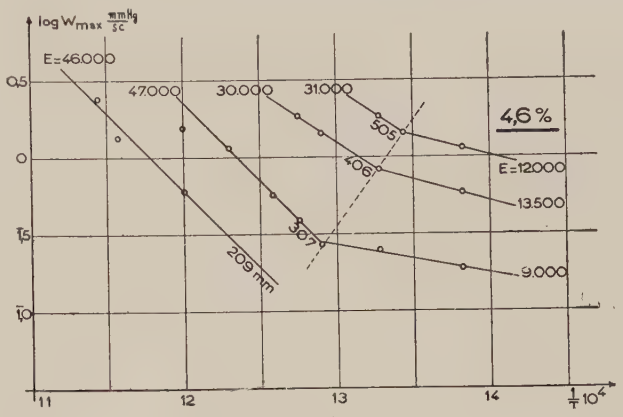


Fig. IV, D, 27.

Le mélange à 3 % a été étudié sommairement ; on ne dispose que d'un nombre restreint de valeurs expérimentales. Sur la figure IV, D, 28, n varie entre 3 et 3,5, ce coefficient est donc pratiquement constant, il a tendance à augmenter lorsque la température croît, cette variation est conforme à ce qui a été trouvé pour 4,6 %. Pour déterminer l'énergie d'activation, nous avons utilisé les courbes tracées sur la figure IV, D, 29. On constate que

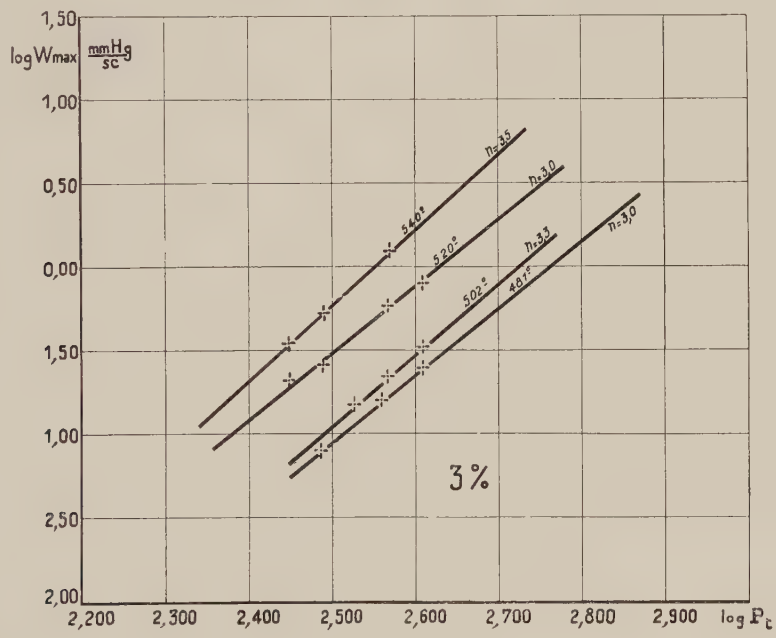


Fig. IV, D, 28.

les points expérimentaux se placent sur deux portions de droite (traits discontinus) d'inclinaisons différentes, la transition se faisant au voisinage de 500° C. Au-dessous de cette dernière l'énergie d'activation est plus faible que pour les températures plus élevées. On obtient ici le même résultat que pour 4,6 %. L'examen de la figure montre que, pour une pression donnée, on ne dispose que de 3 ou 4 points, il n'est donc pas possible d'assurer la position exacte des portions de droite ;

c'est pour cette raison que nous avons donné une énergie d'activation moyenne pour chaque pression (droite en trait plein). Entre 280 et 408 mm Hg, E est compris entre 39 000 et 36 000 calories. Pour le mélange à 3 %, l'énergie d'activation de l'oxydation lente de flammes normales est donc voisine de 38 000 calories.

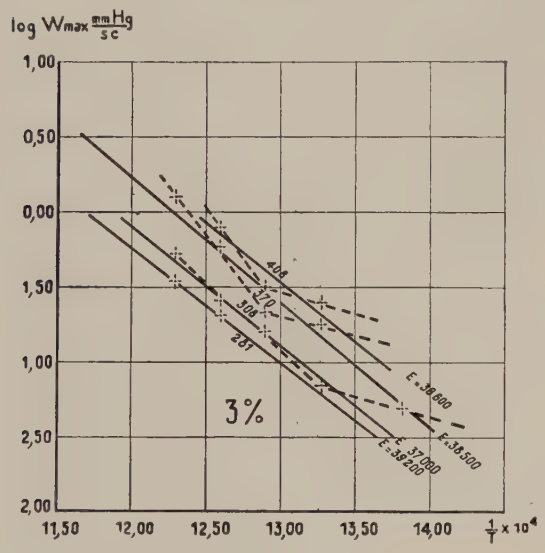


Fig. IV, D, 29.

Pour le mélange à 2 %, la région d'oxydation lente est beaucoup plus étendue que pour les mélanges à 4,6 et 3 %, ce qui permet de faire des mesures dans des intervalles plus grands de température et de pression. Sur la figure IV, D, 30, nous avons tracé les droites qui donnent log W_{max} en fonction de log p_t. Dans l'intervalle 450°-550° C, n est constant et égal à 2,2 ; ce n'est qu'à 600° C qu'il atteint une valeur de 3,5. La détermination de l'énergie d'activation (fig. IV, D, 31) montre qu'elle varie entre 31 000 et 36 000 calories pour des pressions comprises entre 600-200 mm Hg. Elle croît légèrement lorsque la pression diminue. On peut considérer pour 2 % qu'elle reste constante et est égale à 33 000 calories. Sur l'isobare de 202 mm Hg, les points obtenus à haute température sont décalés, car la correction due à la vitesse d'échauffement n'est plus possible dans ces conditions. Pour ce mélange, on a donc deux constantes n et E qui caractérisent l'oxydation lente de flamme normale ; on

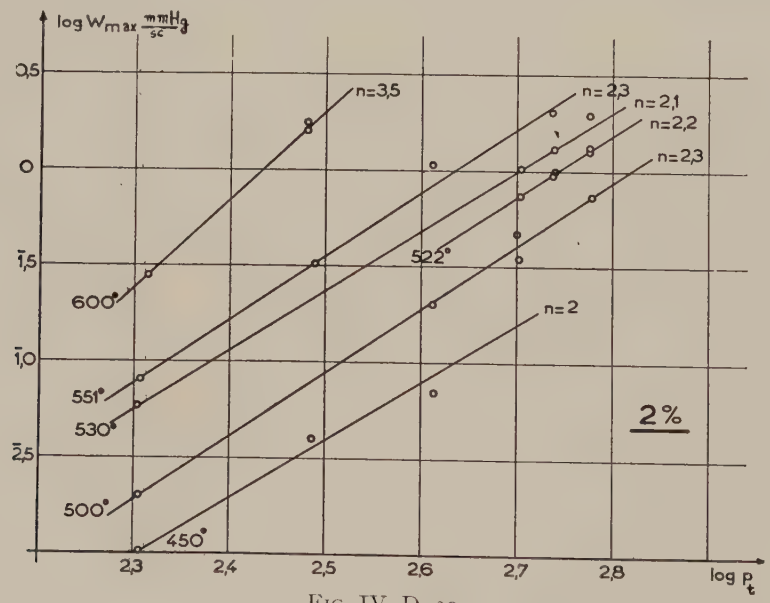


Fig. IV, D, 30.

a affaire ici à un mécanisme d'oxydation simple. Or nous avons déjà vu au cours de l'étude des vitesses d'oxydation que, pour 2 %, l'oxydation lente est une réaction en un stade ; si l'on veut observer l'oxydation en deux stades, il faut se placer à des pressions supérieures ou voisines de la pression

atmosphérique. D'après les résultats obtenus pour 4,6 et 3 % lorsque l'on augmente la pression initiale, l'énergie d'activation doit diminuer. C'est effectivement ce que l'on constate sur la figure IV, D, 31.

Ainsi l'étude de ces trois mélanges nous conduit aux mêmes résultats que l'étude des vitesses d'oxydation. En effet l'oxydation lente de flamme normale en un stade s'observe pour 4,6 % au-dessus de 520° C avec $p_i < 300$ mm Hg, pour 3 % aux températures supérieures à 520° C et pour $p_i < 400$ mmHg, tandis qu'à 2 % elle apparaît au-dessus de 500° C et à des pressions inférieures à la pression atmosphérique. En dehors de ces domaines, l'oxydation lente se fait toujours en deux stades.

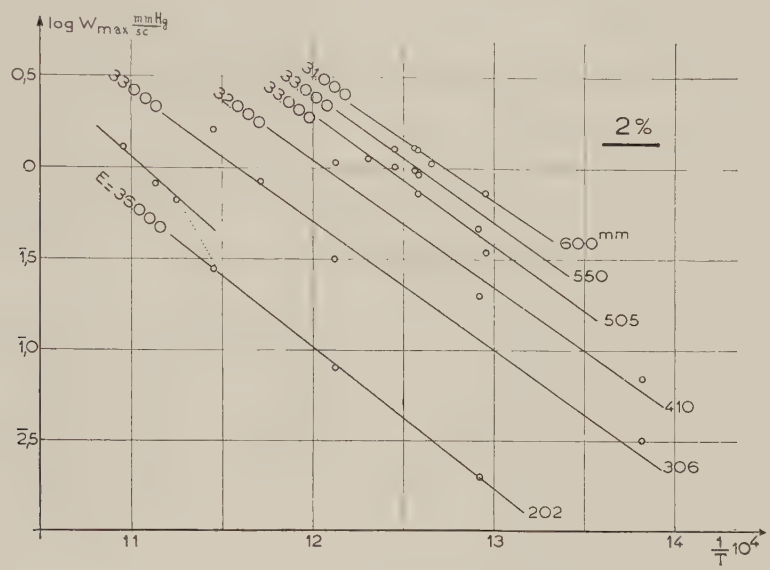


Fig. IV, D, 31.

7. Coefficient de température.

Nous donnons dans le tableau IV, D, 1 les valeurs du coefficient apparent de température calculées à partir de la formule :

$$A = \frac{E \log e}{(n + 1) R}$$

E et n ayant les valeurs moyennes déterminées dans le paragraphe précédent. En plus le coefficient A a été directement mesuré sur les courbes des pressions critiques d'inflammation (fig. IV, A, 12) des flammes normales.

Pour 2 et 3 %, les valeurs calculées à partir de la cinétique et celles obtenues directement par les pressions critiques divergent ; pour 4,6 %, elles coïncident. Le fait que n et E varient suivant les conditions expérimentales montre que l'on peut difficilement obtenir des résultats qui concordent. Il est évident qu'il faut prendre les valeurs de n et E qui correspondent au même mécanisme d'oxydation que

Tableau IV, D, 1.

CONCENTRATION %	n	E CALORIES	A CALCULÉ	A MESURÉ
4,6	4	46 500	2 100	2 100
3	3	38 000	2 100	2 600
2	2,1	33 000	2 300	2 700

la partie de la courbe critique sur laquelle on mesure A, sinon on obtient des résultats aberrants. Les valeurs calculées et mesurées diffèrent dans notre cas au maximum de 20 %.

IV, E. Étude des retards des flammes normales.

Un mélange gazeux combustible donné est caractérisé d'une part par son domaine d'inflammation (pression, température) et, d'autre part, par son retard à l'inflammation. Ce dernier joue un rôle capital dans un grand nombre de problèmes techniques relatifs à la combustion des mélanges gazeux et, en particulier, dans les moteurs à combustion interne, son étude est fondamentale. C'est la raison pour laquelle de nombreux expérimentateurs ont dû déterminer les retards des mélanges des combustibles avec l'air ou l'oxygène. Dans la plupart des recherches faites avant 1930, les auteurs se sont limités aux mesures qualitatives sauf deux d'entre eux (54, 230). En particulier TIZARD et PYE ont calculé le retard en fonction de la température d'inflammation des mélanges de pentane et d'air par la méthode de la compression adiabatique. Vers 1930, le développement de la théorie des réactions en chaînes ramifiées et son application aux phénomènes d'oxydation donnent des bases nouvelles qui permettent de dégager des relations générales quantitatives entre les paramètres qui caractérisent l'inflammation. Or, vers la même époque, le rôle joué dans l'économie mondiale par les combustibles devient de plus en plus grand et les recherches techniques sont dirigées vers l'utilisation de plus en plus rationnelle de ces derniers. On a donc été amené à entreprendre des recherches très étendues en vue d'essayer d'élucider les mécanismes intimes qui régissent les phénomènes de la combustion en vue de leur application pratique. Ces recherches peuvent se diviser en deux groupes, soit que l'on étudie l'inflammation à haute température ou bien l'inflammation à basse et moyenne température (250° — 500° C). Cette dernière correspond à l'étude des flammes froides et des flammes en deux stades que nous avons déjà examinées. Nous savons que c'est ce mode particulier d'inflammation qui est responsable du phénomène du « cliquetis » des moteurs à explosion. Nous ne traiterons ici que l'inflammation à haute température et plus particulièrement l'étude des retards à l'inflammation normale. La théorie des réactions en chaînes ramifiées donne la relation :

$$\tau . p^n . \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = C^{te}$$

τ, p et T sont respectivement le retard à l'inflammation, la pression et la température initiales ; n et E sont des constantes. Cette relation a été vérifiée pour les retards des flammes normales des mélanges de méthane (156 *a*, 161), d'éthane (8) et d'hydrogène sulfuré (71) avec l'oxygène. D'un autre côté, l'étude cinétique permet de déterminer n et E. La comparaison des valeurs obtenues par les deux méthodes montre que les valeurs correspondantes concordent (199 *c*) sauf pour l'éthane (l'étude cinétique donne $n = 2{,}3$; E = 36 000 calories et l'étude des retards $n = 3{,}5$; E = 102 000 calories). Des expériences ultérieures faites aux hautes pressions avec des mélanges d'hydrogène (221), de pentane (222) et d'hexane (114) avec l'air montrent que les retards des flammes normales dans ces conditions vérifient aussi la relation précédente. Il en est de même dans l'inflammation en deux stades (116, 190) pour le retard de la flamme normale (retard du second stade). Au cours de l'étude des retards des combustibles qui présentent trois pressions critiques pour une température donnée, certains auteurs (44, 45) ont trouvé des résultats qui ne concordent pas avec la formule que nous avons donnée ci-dessus. En particulier avec les mélanges d'hydrogène sulfuré et d'oxygène (112), on constate que dans la péninsule, pour une température donnée, le retard passe par un minimum lorsque la pression varie. Pour expliquer ce résultat, AKOULOV (7) applique aux réactions en phase gazeuse, en tenant compte des phénomènes de diffusion, une théorie ancienne due à CHILOV (41), à

laquelle on n'avait jusqu'alors prêté aucune attention. Cette nouvelle théorie des processus en chaîne (6 *a*) donne pour le retard à l'inflammation la formule suivante :

$$\tau = \frac{a_0 + a_1 C + a_2 C^2}{(b_1 + b_3 C^2).\, C.\, \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - b_0 - b_2 C^2}$$

où a_i sont des constantes et $b_i = b_{0i} + b_{1i}.\gamma$

avec $\gamma = \frac{p_{O_2}}{p_C + p_{O_2}}$; p_C, p_{O_2} : pressions partielles de combustible et d'oxygène ; b_{0i}, b_{1i} sont des constantes. $C = \frac{p}{T}$; $p = p_C + p_{O_2}$. Cette formule permet de calculer des retards qui concordent bien avec ceux obtenus pour les mélanges H_2S-O_2 et aussi pour ceux des mélanges H_2-O_2 (85, 151). La théorie d'Akoulov donne très facilement la courbe critique d'inflammation des combustibles qui possèdent trois pressions critiques. Dans cette théorie, les trois limites sont considérées du même point de vue tandis que la théorie de Semenov implique que l'on a affaire à des réactions isothermiques ; par suite elle ne traite que des deux premières limites, la troisième étant caractérisée comme étant une limite thermique. Dans la théorie de Semenov, on considère une seule espèce de centres actifs dont la concentration varie tandis qu'Akoulov suppose qu'il y a plusieurs espèces de centres actifs ayant des concentrations variables. Le point de vue d'Akoulov est donc plus général que celui de Semenov, mais il ne faut pas oublier que nous avons toujours affaire à deux théories approchées. Les deux auteurs sont entrés en polémique et se sont adressés mutuellement des critiques très sévères. La théorie d'Akoulov pour s'imposer devra être appliquée à d'autres cas que ceux que nous avons indiqués, des expériences futures sont seules susceptibles de faire un choix entre les deux théories. De toute façon les formules de Semenov se retrouvent comme cas particuliers dans la théorie d'Akoulov. En effet, dans la formule du retard que nous avons donnée, il suffit de faire : $a_1 = a_2 = b_0 = b_1 = b_2 = 0$ (ce qui correspond à des températures très élevées) pour retrouver une formule équivalente à celle de Semenov. Dans le cas des hydrocarbures à haute température, c'est-à-dire pour les flammes normales, on n'a toujours qu'une seule pression critique pour une température donnée et, par suite, on peut étudier les retards en utilisant la théorie de Semenov. Au chapitre IV, A, nous avons vu que la condition d'explosion est donnée par la relation :

$$\varphi . \tau = C^{te}$$

Si nous avons affaire à une réaction en chaînes ramifiées dégénérées avec rupture en phase gazeuse et sur les parois, on sait que φ est égal à :

$$\varphi = A.p^{n_1} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)\left[1 - a.p^{(n_2 - n_1)} \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{RT}\right) - bp^{(n_3 - n_1)} \exp\left(-\frac{E_3 - E_1}{RT}\right)\right]$$

$\tau = \infty$ si le terme entre crochets est nul. Cette courbe du plan (p, T) correspond au lieu des points de vitesse nulle, il en est de même de la vitesse maximum. Or nous avons vu au début du chapitre IV, D qu'il n'y a pas de discontinuité entre le retard de la flamme normale et le temps nécessaire pour atteindre la vitesse maximum (période d'induction de la vitesse maximum) lorsque l'on traverse la courbe critique d'inflammation (voir en particulier les figures IV, D, 2, 3, 12, 20, 23, 24). Si l'on identifie τ dans le domaine d'inflammation avec le retard de la flamme normale et à l'extérieur de ce domaine avec la période d'induction de la vitesse maximum, on obtient des courbes $\tau = f(p)$ avec $T = C^{te}$ et $\tau = f(T)$ avec $p = C^{te}$ qui sont continues lorsque l'on traverse la courbe critique. D'autre part on vient de voir que $\tau = \infty$ sur la courbe $\varphi = 0$; par suite, si la théorie est exacte, l'étude des courbes $\tau = f(p)$ et $\tau = f(T)$ doit montrer que le retard est infini pour des valeurs p_0, T_0. De cette

façon on doit pouvoir localiser la courbe $\varphi\ (p_0, T_0) = 0$. Avec l'hexane, cette étude n'est possible que dans la région où l'oxydation lente n'est pas en deux stades, c'est-à-dire dans un domaine très restreint où les retards sont faibles. D'un autre côté, la théorie de Semenov suppose que la réaction est isothermique ; or, manifestement, au voisinage de la limite critique et à l'intérieur du domaine, on a affaire à une chaîne thermique. Ces faits nous ont conduits à nous limiter à l'étude des retards au voisinage et dans le domaine d'inflammation comme cela avait déjà été fait pour le méthane et l'éthane. Dans ces conditions, dans l'expression de φ, le terme entre crochets peut être considéré comme constant et l'on obtient la relation de Semenov :

$$\tau . f\ (c) .\ p^n .\ \left(1 + a\frac{p_i}{p}\right) .\ \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = C^{te}$$

τ = retard de la flamme ; c = concentration $= \dfrac{p_C}{p_C + p_{C2}}$; $p = p_C + p_{O2}$; p_C, p_{O2}, p_i sont les pressions partielles du combustible, de l'oxygène et du gaz inerte ; T = température absolue. Pour déterminer les différentes constantes qui interviennent dans cette formule, il suffit de mesurer les retards en fonction d'un paramètre, les autres étant maintenus constants. L'étude est analogue à celle des retards des flammes froides (voir au chapitre IV, A). Les pressions sont mesurées en mm Hg.

1. Variation de τ en fonction de p_t ; c, p_i et T étant constants.

L'équation donnant le retard devient ($p_t = p_C + p_{O2} + p_i$) :

$$\tau . p_t^n = C^{te}$$

où

$$\log \tau = -n \log p_t + C^{to}$$

En coordonnées $\log \tau$, $\log p_t$, on doit avoir une droite de coefficient angulaire ($-n$). Sur les figures IV, E, 1, 2, 3, nous avons reporté les résultats expérimentaux obtenus avec les mélanges à 4,6 ; 3 et 2 % d'hexane-air pour des séries de températures. Pour les trois mélanges, on a en général traversé la courbe critique, le point à la limite sur les isothermes correspond au retard de la vitesse maximum.

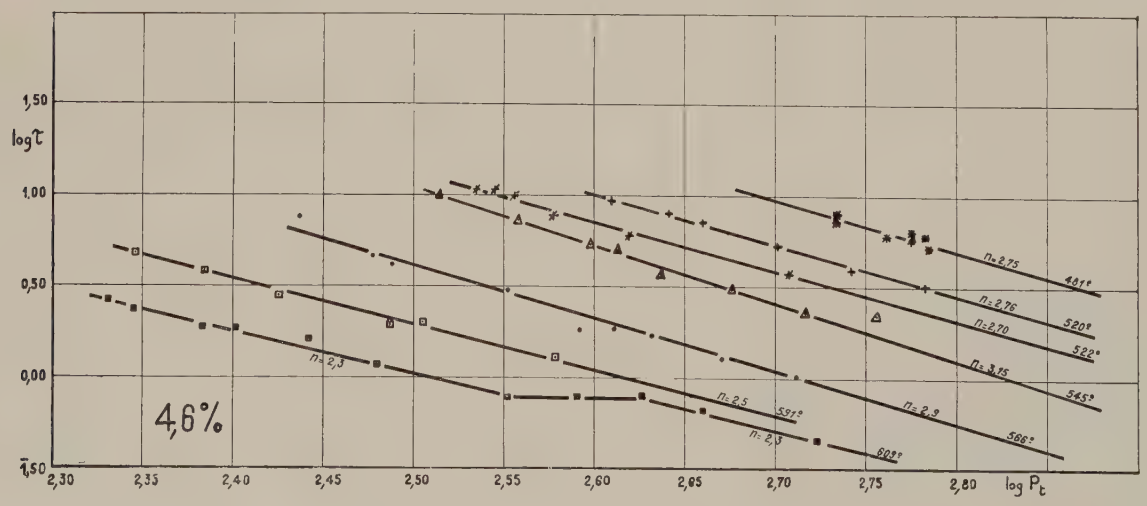


Fig. IV, E, 1.

En particulier pour 3 %, les points sur les isothermes de 502° et 520° C correspondent aux périodes d'induction des maximums de vitesse ; il en est de même des trois points pour lesquels log $p_t < 2{,}60$ sur l'isotherme de 540° C (fig. IV, E, 2). Comme on peut le constater, les points se répartissent sur des

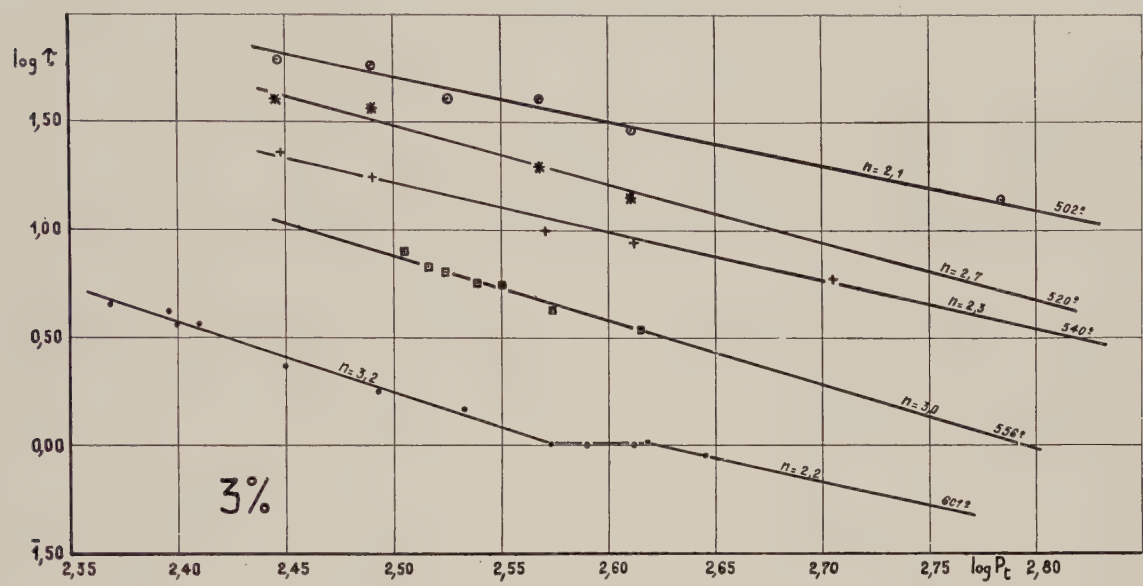


Fig. IV, E, 2.

droites. Pour 4,6 %, n reste pratiquement constant entre 480°-566° C ; mais, pour des températures plus élevées, il diminue. Sur l'isotherme de 609° C, le retard reste constant entre 350-440 mm Hg, la courbe $\tau = f(p_t)$ a donc un palier. Le même fait apparaît à 3 % à 601° C et à 2 % à 570° C et 550° C. Le palier apparaît à des températures plus basses pour ces deux mélanges que pour 4,6 %,

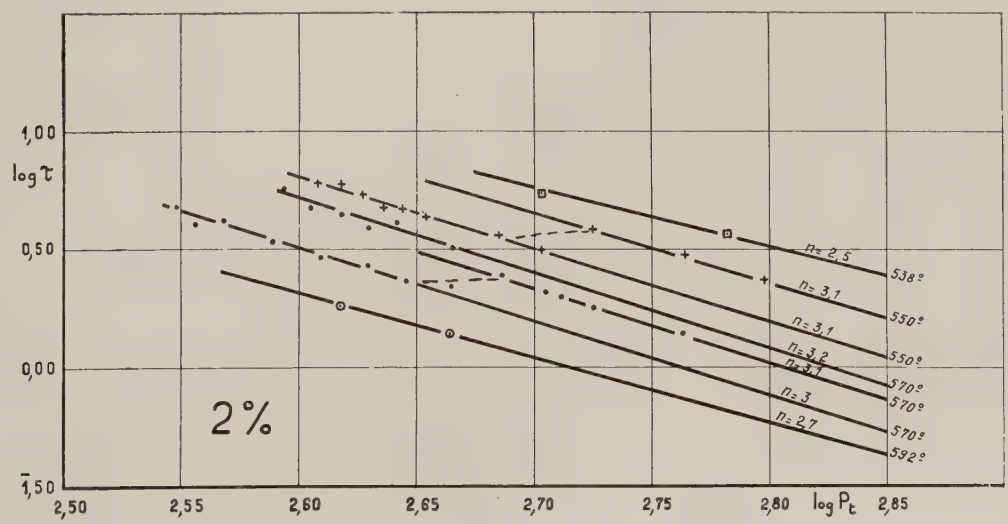


Fig. IV, E, 3.

mais sa pression moyenne augmente lorsque la concentration diminue. A 2 % nous avons fait deux séries de mesures à 570° C, on obtient deux droites parallèles, la valeur de n est donc constante. Dans le tableau IV, E, 1, on donne les valeurs moyennes de n en dehors des paliers.

2. Variation de τ en fonction de T ; c, p_t, p_i constants.

La formule dans ce cas devient :

$$\tau . \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = C^{te}$$

où :

$$\log \tau = \frac{E \log e}{R} \cdot \frac{1}{T} + C^{te}$$

On a des droites, si l'on utilise les coordonnées $\log \tau$, $\frac{1}{T}$. Le coefficient angulaire est : $\frac{E \log e}{R}$ avec R = 2 ; sa mesure permet de calculer l'énergie d'activation E. Nous avons reporté sur les figures IV, E, 4, 5, 6 les points expérimentaux pour les trois mélanges. Les courbes ou les droites tracées en traits discontinus se rapportent aux retards des vitesses maximums déterminés dans une série d'expériences différente de celle des retards des flammes normales. Pour le mélange à 4,6 % (fig. IV, E, 4), toutes les droites sont parallèles sauf celle de l'isobare de 610 mm Hg. On obtient deux valeurs de E. L'étude des retards des vitesses maximums sur les isobares de 500, 400 et 300 montre que l'énergie d'activation a tendance à diminuer lorsque la température diminue. En particulier sur l'isobare de 510 mm Hg, on constate qu'à partir d'une certaine température, le retard diminue lorsque la température décroît. Il est donc difficile de définir dans ces conditions une énergie d'activation. Ce fait est en relation étroite avec l'influence de la réaction des flammes froides. Pour les mélanges à 3 et 2 % (fig. IV, E, 5, 6), toutes les droites sont pratiquement parallèles pour chaque mélange. Les énergies d'activation sont supérieures à celle obtenue avec 4,6 % à haute température. Dans le tableau IV, E, 2, on donne les valeurs moyennes de E pour chaque mélange.

Tableau IV, E, 1.

CONCENTRATION %	n (MOYEN)	TEMPÉRATURE
4,6	2,9	480° < T° C < 570°
	2,4	T° C > 570°
3	2,7	500° < T° C < 600°
2	2,8	540° < T° C < 590°

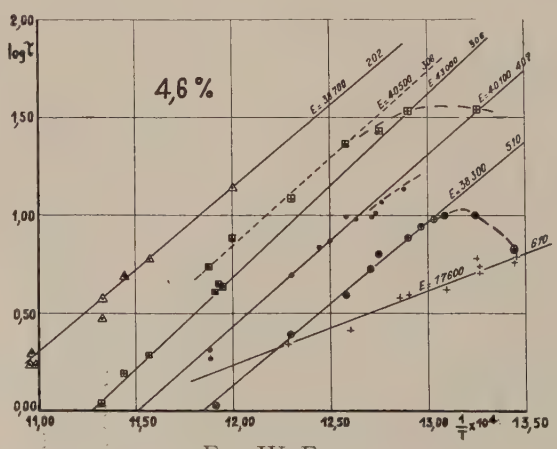


Fig. IV, E, 4.

3. Variation de τ en fonction de c, p_t ; p_i et T constants.

Pour les hydrocarbures paraffiniques supérieurs (162 *a*), la vitesse d'oxydation aux moyennes températures est maximum pour des

mélanges voisins du mélange équimoléculaire ; aux hautes températures, nous savons (59) que cela n'est pas exact. Au cours de l'étude des retards des flammes normales, nous avons cherché à définir la fonction $f(c)$ de façon à obtenir des résultats simples, ce qui nous a conduit à prendre une fonction de la forme :

$$f(c) = K\,[c\,(100 - c)]^{n'}$$

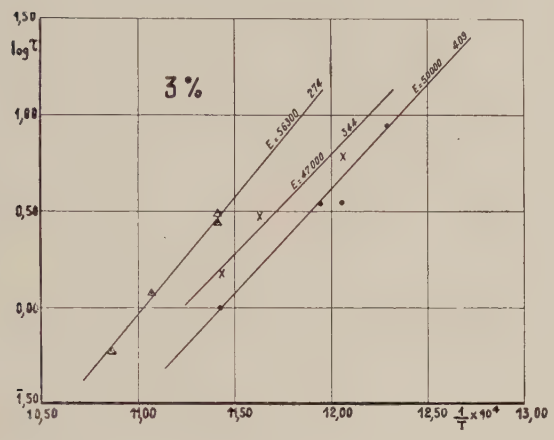


Fig. IV, E, 5.

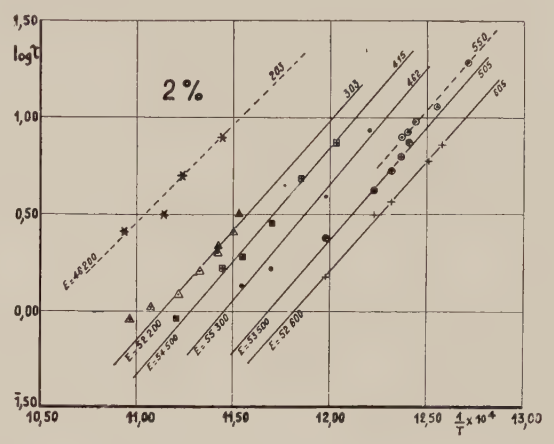


Fig. IV, E, 6.

D'après ce qui a été dit au chapitre IV, A, cela implique que la vitesse d'oxydation est maximum pour le mélange équimoléculaire. La condition d'inflammation devient :

$$\log \tau = -\,n' \log\,[c\,(100 - c)]$$

Pour les trois mélanges à 4,6 ; 3 et 2 %, les concentrations, en ne tenant pas compte de l'azote, sont respectivement de 18,8 ; 12,8 et 8,85 %. Nous avons mesuré les retards pour ces concentrations à 545°, 566° et 591° C pour différentes séries de pression $p = p_C + p_{O2}$. Sur la

Tableau IV, E, 2.

CONCENTRATION %	E (MOYEN) CALORIES	PRESSION TOTALE mm Hg
4,6	40 000	$p_t < 500$
	18 000	$p_t > 500$
3	51 000	$p_t < 500$
2	52 000	$p_t < 600$

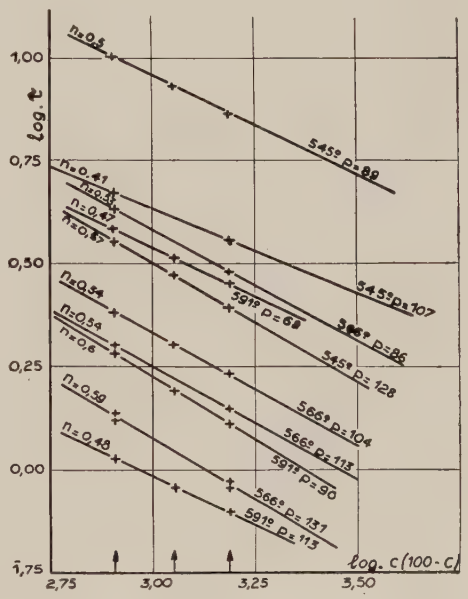


Fig. IV, E, 7.

figure IV, E, 7, nous avons reporté ces résultats en utilisant les coordonnées log τ, log $[c\ (100 - c)]$. Les points expérimentaux se placent bien sur des droites, mais il ne faut pas oublier que l'intervalle des concentrations que nous avons étudié est faible ; les valeurs de n' ne sont donc pas valables en dehors de cet intervalle. Pour 545°, 566° et 591° C, les valeurs moyennes de n' sont : 0,49 ; 0,55 et 0,54. On peu donc poser $n' \# 0{,}5$, on a donc :

$$f(c) = K_1 \sqrt{c\ (100 - c)} = \frac{K}{p} \cdot \sqrt{p_C \cdot p_{O2}}$$

Pour les mélanges à 4,6 ; 3 et 2 % d'hexane-air, le rapport $\frac{p_{N2}}{p}$ est égal respectivement à 3,06 ; 3,28 et 3,42 ; l'expression $\left(1 + a\frac{p_i}{p}\right)$ est donc sensiblement constante. L'influence de l'azote sur les retards est pratiquement la même pour les trois mélanges. La relation qui donne le retard devient dans ces conditions :

$$\tau \cdot \sqrt{p_C \cdot p_{O2}} \cdot p^{(n-1)} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = C^{te}$$

En résumé cette relation donne les retards des flammes normales des mélanges hexane-air entre 1 et 5 %. Dans cette formule, p peut être remplacé par la pression totale p_t du mélange sans inconvénient. Dans le tableau IV, E, 3 on donne les valeurs de $(n - 1)$ et E pour les mélanges à 4,6 ; 3 et 2 %.

TABLEAU IV, E, 3.

CONCENTRATION %	E CALORIES	$n - 1$	T°C	p_t mm Hg
4,6	40 000	1,9	< 570°	< 500
		1,4	> 570°	
3	51 000	1,7	< 600°	< 500
2	52 000	1,8	< 600°	< 600

4. Comparaison des valeurs de n et E obtenues par l'étude cinétique et l'étude des retards.

Les valeurs de n et de E caractérisent le coefficient de ramification φ. D'après la théorie, ce dernier doit avoir la même valeur de part et d'autre de la courbe limite d'inflammation. Nous donnons dans le tableau IV, E, 4 les valeurs moyennes des deux paramètres dans les deux cas, celles qui sont relatives à la cinétique portent l'indice c, les autres l'indice r. On constate que pour :

4,6 % les valeurs de n sont très différentes tandis que les énergies d'activation sont voisines (différence 15 %). Avec le mélange à 3 %, les valeurs de n sont voisines ; mais les énergies d'activation diffèrent de 30 %. Pour le mélange à 2 %, la différence entre les valeurs des énergies d'activation est encore plus grande que celle du mélange à 3 %. Il est vrai que nous avons affaire à des valeurs moyennes et qu'il est toujours possible d'obtenir par un choix judicieux des valeurs qui concordent puisque n et E varient. Un examen critique de toutes les valeurs trouvées au cours des deux études montre que l'accord est impossible, on doit donc conclure que la théorie ne peut s'appliquer dans le cas de l'inflammation normale de l'hexane. Ce cas n'est pas isolé, car d'autres auteurs (8) ont déjà signalé ce fait pour les mélanges éthane-oxygène à très haute température où l'on a affaire uniquement à l'inflammation normale. Ces résultats indiquent que la théorie des réactions en chaînes isothermiques ne peut à elle seule rendre compte des faits observés. Au voisinage de la courbe critique d'inflammation, les effets thermiques ne peuvent être négligés bien que les mélanges que

nous avons étudiés aient contenu une quantité importante d'azote. Pour mettre en évidence le rôle joué d'une part par le phénomène thermique et d'autre part par la réaction en chaîne, nous avons été conduit à étudier l'influence des gaz inertes sur l'inflammation normale des mélanges hexane-oxygène et butane-oxygène.

Tableau IV, E, 4.

CONCENTRATION %	n_c	n_r	E_c CALORIES	E_r CALORIES
4,6	4	2,6	46 500	40 000
3	3	2,7	38 000	51 000
2	2,1	2,8	33 000	52 000

5. Influence des gaz inertes.

Nous avons pris comme mélange de référence un mélange qui correspond à une concentration de 18,8 % et qui a pour équation : $C_6 H_{14} + 4{,}35\ O_2$. Ce mélange a été étudié ainsi que deux autres qui contiennent de l'azote et de l'argon ; ils sont représentés par l'équation : $C_6 H_{14} + 4{,}35\ O_2 + 16{,}35\ I$ avec $I = N_2$ ou A. La composition de ces derniers correspond à des mélanges à 4,6 % si on rapporte la concentration à $100\, p_c/(p_c + p_{O_2} + p_i)$. Nous avons tracé sur la figure IV, E, 8 les courbes obtenues en utilisant la pression $p = p_c + p_{O_2}$. On constate que l'azote et l'argon sont des promoteurs de l'inflammation, l'argon étant plus efficace que l'azote. D'après la théorie des chaînes, la courbe limite d'inflammation est donnée par l'équation :

$$p^{(n+1)}\left(1 + a_i \frac{p_i}{p}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = C^{te}$$

avec $a_i = \dfrac{k}{D_{0i}}$; D_{0i} étant le coefficient de diffusion des centres actifs dans le gaz inerte (résultat obtenu par Semenov par application de la théorie cinétique simplifiée des gaz). Or ce coefficient est égal à :

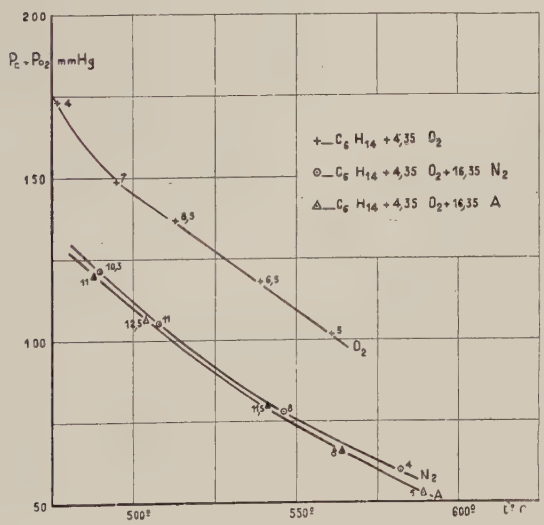


Fig. IV, E, 8.

$$D_{0i} = \frac{k_0 \cdot T^{3/2}}{\sigma^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_0} + \frac{1}{M_i}}$$

$\sigma = \dfrac{\sigma_0 + \sigma_i}{2}$;

σ_0 = diamètre de la molécule (ou du radical) du centre actif ;

σ_i = diamètre de la molécule du gaz inerte ;

M_0, M_i = masse moléculaire du centre actif et du gaz inerte ;

k_0 est une constante ;

T est la température absolue.

Dans D_{0i}, la pression p_i devrait figurer au dénominateur ; mais, d'après le calcul de Semenov, on en tient compte dans le facteur $a_i\, p_i$; D_{0i} correspond à une pression égale à 1 mm Hg.

Les coefficients apparents de température A pour l'oxygène, l'azote et l'argon sont respectivement 1800, 2050 et 2100, c'est-à-dire que $\dfrac{E \log e}{(n+1) R}$ sont pratiquement les mêmes pour les trois mélanges et le rapport $\dfrac{p_i}{p}$ est égal à 3,06

pour l'azote et l'argon. Si P_{O_2}, P_i sont les pressions critiques $[P_i = (p_C + p_{O_2})_i]$ des mélanges pour une température donnée T, on a la relation :

$$(n + 1) \log. \left(\frac{P_{O_2}}{P_i}\right) = \log (1 + 3{,}06\, a_i)$$

D'après l'étude des retards, on peut prendre $n = 3$ pour des températures inférieures à 570° C. L'équation qui précède permet de calculer a_i. Dans le tableau IV, E, 5 on donne ces valeurs et celle du rapport a_{N_2}/a_A. Comme on peut le constater, ce rapport est pratiquement constant. Si l'on utilise la relation qui donne a_i en fonction du coefficient de diffusion et si l'on admet que k et k_0 sont constants et indépendants du gaz inerte, on a :

$$\frac{a_{N_2}}{a_A} = \left(\frac{\sigma_0 + \sigma_{N_2}}{\sigma_0 + \sigma_A}\right)^2 \cdot \sqrt{\frac{\frac{1}{M_0} + \frac{1}{M_A}}{\frac{1}{M_0} + \frac{1}{M_{N_2}}}}$$

Ce rapport est constant. Les diamètres moléculaires de l'azote et de l'argon sont très voisins ($\sigma_{N_2} = 3{,}3$ Å ; $\sigma_A = 3{,}1$ Å) et par suite l'expression $\left(\frac{\sigma_0 + \sigma_{N_2}}{\sigma_0 + \sigma_A}\right)^2$ est très voisine de l'unité. Dans l'intervalle de température 495°-560° C, la valeur moyenne de $\frac{a_{N_2}}{a_A}$ est égale à 0,87. Dans ces conditions, comme $M_A = 40$, $M_{N_2} = 28$, la relation précédente permet de calculer M_0. On trouve $M_0 = 122$. Or, dans le cas de l'hexane, le seul centre actif susceptible d'avoir une masse moléculaire aussi grande est le radical $RO_2 = C_6H_{13}O_2 = 117$. Le diamètre σ_0 de ce dernier doit être voisin ou légèrement supérieur à ceux de l'hexane ou de l'heptane normal. Pour l'heptane $\sigma = 6{,}4$ Å (209) on peut donc prendre $\sigma_0 = 7$ Å. En prenant $\sigma_0 = 7$, $M_0 = 117$, le calcul donne $\frac{a_{N_2}}{a_A} = 0{,}89$. Cet accord quantitatif entre l'expérience et la théorie des chaînes est illusoire. En effet, on peut, pour des températures inférieures à 520° C, invoquer la présence du radical RO_2 puisque la réaction d'oxydation normale est perturbée par celle des flammes froides, mais, pour des températures supérieures, on sait que les centres actifs sont des radicaux plus petits (OH, CH_3...). Par exemple, si on fait le calcul en prenant $\sigma_0 = 3$ Å et $M_0 = 17$ (radical OH), on trouve que $\frac{a_{N_2}}{a_A} = 1$, ce qui est contraire à l'expérience.

TABLEAU V, E, 5.

TEMPÉRATURE °C	a_{N_2}	a_A	$\frac{a_{N_2}}{a_A}$
495	0,55	0,62	0,89
510	0,74	0,82	0,90
540	1,03	1,17	0,86
560	1,09	1,35	0,81

Nous allons examiner les faits qui précèdent, du point de vue de la théorie thermique de l'inflammation. Au chapitre III, A, nous avons donné l'équation de la courbe critique :

$$p^n . \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \frac{K\, T^2 . \lambda}{E.Q}$$

$p = p_C + p_{O_2}$; λ = conductibilité ; Q = chaleur de réaction et E = énergie d'activation. Si l'on appelle P_{O_2}, P_i ($i = N_2$, A) les pressions critiques des trois mélanges rapportées à la pression de combustible plus celle de l'oxygène, pour une température donnée, on a la relation :

$$\frac{P_{O_2}}{P_i} = \sqrt[n]{\frac{\lambda_{O_2}}{\lambda_i}} \qquad n > 1$$

λ_{O_2}, λ_i sont les conductibilités du mélange binaire de référence et des mélanges ternaires. La comparaison des mélanges avec l'azote et l'argon conduit à la relation :

$$\frac{P_A}{P_{N_2}} = \sqrt[n]{\frac{\lambda_A}{\lambda_{N_2}}}$$

Le calcul rigoureux des coefficients de conductibilité et de diffusion des mélanges binaires et ternaires est très compliqué (107) et ne conduit pas à des formules simples. L'examen de ces dernières montre que, lorsqu'un des constituants est en grand excès par rapport aux autres (ce qui est notre cas), les coefficients thermiques du mélange sont voisins de ceux du constituant principal (approximation très grossière). Dans notre cas, le mélange binaire (combustible + oxygène) est toujours le même et par suite on peut poser $\lambda_i = \lambda_{0i} f$; λ_{0i} = conductibilité du gaz inerte ; f est une fonction compliquée des paramètres qui caractérisent les trois espèces de molécules du mélange. Dans notre cas, on admet que, pour les deux mélanges avec les gaz inertes, la fonction f est la même. Les conductibilités à 0° C de l'azote et de l'argon sont respectivement égales à : $5{,}7 \cdot 10^{-5}$ et $3{,}9 \cdot 10^{-5}$. Pour une température donnée $\lambda_{0_{N_2}} > \lambda_{0_A}$ et par suite $P_A < P_{N_2}$. La conductibilité du mélange binaire est très voisine de celle du ternaire avec l'azote puisque la conductibilité de l'oxygène est pratiquement égale à celle de l'azote [λ (oxygène) à 0° = $5{,}9 \cdot 10^{-5}$]. Donc, on aurait $P_{O_2} \neq P_{N_2}$ si on ne tenait pas compte des capacités calorifiques des mélanges. Or :

$$\sum_{O_2} M.c < \sum_{N_2} M.c = \sum_{O_2} M.c + M.c_{N_2} \text{ avec } Mc_{N_2} = 5$$

M = masse moléculaire, c = chaleur spécifique à volume constant.
Il résulte de là que $P_{O_2} < P_{N_2}$, l'azote joue le rôle d'un inhibiteur du point de vue thermique et la courbe d'inflammation du ternaire est donc au-dessus de celle du mélange binaire. La comparaison des capacités calorifiques des trois mélanges donne les inégalités :

$$\sum_{O_2} M.c < \sum_{A} M.c < \sum_{N_2} M.c \qquad (M.c_A = 3)$$

Du point de vue thermique, le mélange avec l'argon devrait se comporter par rapport au mélange binaire, d'une part, comme un inhibiteur $\left(\sum_{O_2} < \sum_{A}\right)$ et, d'autre part, comme un promoteur ($\lambda_{0\,O_2} > \lambda_{0A}$). Ces deux effets contraires ne permettent pas de fixer la position relative des deux courbes d'inflammation. De toute façon, pour les deux gaz inertes, on a : $P_{N_2} > P_A$ et, par suite, la position relative des courbes d'inflammation de N_2 et de A est analogue à celle de la figure IV, E, 8. Du point de vue expérimental, N_2 et A sont des promoteurs énergiques ; on doit donc conclure que, s'il y a un effet thermique, il est faible. Si l'on admet que l'on a affaire à une réaction d'oxydation en chaîne thermique avec rupture des centres actifs sur les parois et avec prédominance de l'effet de chaîne pure, on obtient

effectivement des courbes d'inflammation disposées comme celles de la figure IV, E, 8. En effet, nous avons vu que l'on a :

$$D_{ON_2} > D_{OA} \; ; \; \lambda_{N_2} > \lambda_A \text{ et } \sum_{N_2} M.c > \sum_{A} M.c$$

l'azote et l'argon sont des promoteurs de l'inflammation, le dernier étant un peu plus efficace que le premier. Dans notre cas, pour ces deux gaz inertes, les coefficients de diffusion et de conductibilité

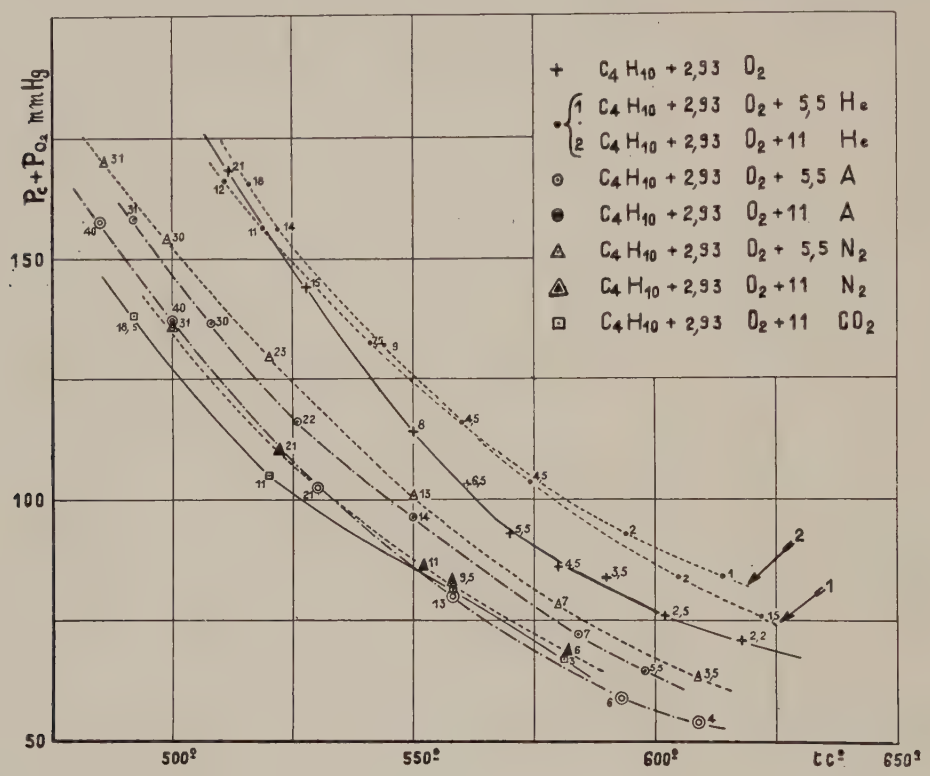


Fig. IV, E, 9.

sont voisins ; mais les capacités calorifiques moléculaires sont très différentes ; ces dernières ne semblent pas jouer un rôle important puisque les deux courbes d'inflammation sont très voisines. Nos résultats expérimentaux sont en accord avec la théorie des chaînes et l'on pourrait conclure qu'elle s'applique intégralement ici ; mais nous préférons invoquer des chaînes thermiques, car, comme nous allons le voir, ce point de vue est en accord avec d'autres expériences. Dans ce qui suit, nous négligerons l'influence due à la diffusion thermique puisqu'elle augmente le coefficient de diffusion.

Les coefficients de diffusion et de conductibilité thermique d'un gaz pur sont donnés par les formules :

$$D = \frac{k}{p \cdot \sigma^2} \cdot \left(\frac{T^3}{M}\right)^{1/2} \quad (p = \text{pression du gaz})$$

$$\lambda = \frac{k'}{\sigma^2} \cdot \left(\frac{4}{15}\, c + \frac{3}{5}\, R\right) \cdot \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2}$$

(c = chaleur spécifique à volume constant).

Si D est grand, il en est de même de λ. Dans le cas où l'on a une réaction en chaîne thermique avec rupture sur les parois, l'influence du facteur chaîne pure sera d'autant plus faible que D est grand, mais, d'un autre côté, cette condition implique que l'influence du facteur thermique sera plus grande. Pour mettre ce dernier en évidence, il faut donc prendre un gaz inerte pour lequel D et λ sont grands, c'est-à-dire l'hélium ou l'hydrogène. Ce dernier n'étant pas inerte au-dessus de 400° C, il faut prendre He.

Nous avons été conduit à reprendre l'étude de l'influence des gaz inertes sur l'inflammation normale d'un hydrocarbure moins oxydable que l'hexane (la zone d'oxydation perturbée par les flammes froides est plus faible) mais qui néanmoins se comporte de la même façon. Nous avons choisi le butane normal. Les mélanges étudiés ont pour équation :

$$C_4H_{10} + 2{,}93\ O_2 + x.\ I$$

avec $x = 0$; 5,5 et 11 ; I = He, A, N_2, CO_2.

Pour $x = 0$, le maximum du retard critique est obtenu à 490° C. Les courbes d'inflammation des divers mélanges ont été déterminées pour des températures supérieures à 500° C et des pressions $p_C + p_{C2} < 125$ mm Hg. On constate sur la figure IV, E, 9 que l'argon, l'azote et le gaz carbonique sont toujours des promoteurs de l'inflammation. Pour $x = 5{,}5$, l'efficacité de ces trois gaz(la courbe de CO_2 n'est pas représentée sur la figure) augmente avec la masse moléculaire ; pour $x = 11$, l'azote et l'argon sont pratiquement équivalents ; il en est de même de CO_2 au-dessus de 550° C. Dans l'intervalle 500°-550° C, ce dernier est plus efficace que N_2 et A. Si nous appliquons la formule qui donne les coefficients de diffusion D_{0i} des centres actifs dans les trois gaz inertes (N_2, A, CO_2) en utilisant les valeurs de σ et M données dans le tableau IV, E, 6, on trouve que, pour la même valeur de x, on a :

TABLEAU IV, E, 6.

GAZ	σ Å	$\lambda . 10^5$ 0°C, $\frac{cal}{cm.\ sec\ deg}$	Mc	M	D $\frac{cm^2}{sec}$ 0°C, $p = 1$ atm.
He	2,1	33,9	3	4	1,60
Ne	2,4	10,9	3	20	0,452
A	3,1	3,9	3	40	0,156
N_2	3,3	5,7	5	28	0,185
O_2	3,2	5,9	5	32	0,187
CO_2	3,9	3,5	7	44	0,097
Kr	3,6	2,1	3	84	0,090

$$D_{0N2} > D_{0A} > D_{0CO2} \qquad [D_{0i}\ (x = 5{,}5) > D_{0i}\ (x = 11)]$$

C'est donc le même ordre que celui des coefficients de diffusion des gaz inertes purs ($D_{N2} > D_A > D_{CO2}$). Du point de vue thermique, si l'on applique le même raisonnement qui a été fait pour les mélanges hexane-oxygène-inerte aux trois mélanges, on trouve les inégalités suivantes pour les conductibilités et les capacités calorifiques relatives aux mélanges ternaires :

$$\lambda_{N2} > \lambda_A > \lambda_{CO2}$$

$$\sum_{CO_2} M.c > \sum_{N_2} M.c > \sum_{A} M.c$$

Des inégalités relatives aux coefficients D_{0i} et λ_i on déduit que les pressions critiques des trois mélanges pour une température donnée sont dans l'ordre $P_{N2} > P_A > P_{CO2}$, tandis que les inéga-

lités des capacités calorifiques conduisent à l'ordre $P_{CO_2} > P_{N_2} > P_A$. Les résultats expérimentaux montrent que, dans la plus grande partie des domaines d'inflammation, on a l'ordre $P_{N_2} > P_A > P_{CO_2}$ avec un effet promoteur par rapport au mélange binaire avec l'oxygène, on doit donc conclure que c'est l'effet chaîne pure (D_{0i}) qui est le facteur déterminant. Lorsque la température croît, les coefficients de diffusion augmentent proportionnellement à $T^{3/2}$ tandis que les conductibilités sont proportionnelles à $T^{1/2}$ et les capacités calorifiques augmentent beaucoup plus lentement. De là il résulte que l'effet promoteur, qui est dû à l'influence du facteur chaîne pure, diminue ; c'est effectivement ce que l'on constate pour les trois gaz inertes sur la figure IV, E, 9. L'inversion des courbes d'inflammation obtenue pour $T > 550^\circ$ C avec $x = 11$ pour CO_2 et A (de même entre A et N_2) provient d'un changement de sens d'une des inégalités données précédemment. En effet, si on suppose que $\lambda_{CO_2} > \lambda_A$, on peut alors avoir effectivement la courbe du CO_2 au-dessus de celle de A. Seul un calcul rigoureux des coefficients de diffusion et de conductibilité pour différentes températures permettrait de résoudre ce problème, car les différents coefficients des mélanges ternaires sont, dans certains cas, très voisins et il n'y a rien d'étonnant que certaines inégalités puissent changer de sens lorsque la température varie.

Contrairement au rôle joué par CO_2, A et N_2, l'hélium est un inhibiteur énergique de l'inflammation (fig. IV, E, 9). Pour un mélange donné, son influence est très faible au voisinage de 525° C ; mais, lorsque la température augmente, son action inhibitrice augmente beaucoup ; elle devient constante vers 570° C. Pour $x = 5{,}5$ et 11, les deux courbes d'inflammation sont très voisines, elles se coupent vers 560° C. Le mélange $x = 11$ est un peu plus efficace au point de vue inhibiteur que celui à $x = 5{,}5$ pour $T > 560^\circ$ C, mais c'est le contraire qui est observé pour des températures plus basses. Au-dessous de 520° C, le mélange $x = 11$ a un effet promoteur très faible par rapport au mélange binaire. Si l'on examine ces faits du point de vue de la théorie en chaîne isothermique, on constate que la comparaison des coefficients de diffusion des centres actifs dans He et N_2 donne la relation $D_{0He} \gg D_{0N_2}$. La courbe d'inflammation du mélange avec He est très au-dessus de celle obtenue avec N_2. On devrait néanmoins observer un effet promoteur par rapport au binaire s'il n'y avait que l'effet chaîne pure. La condition la plus favorable pour mettre ce dernier en évidence exige que D_{0He} soit le plus faible possible ; cela ne peut être réalisé que si la température du mélange ternaire est basse et sa pression élevée. C'est effectivement ce que l'on observe avec le mélange d'hélium pour $x = 11$ et $T < 520^\circ$ C. (Dans la formule qui donne D_{0i}, la pression p_i du gaz inerte n'apparaît pas, car on en tient compte dans le facteur $a_i \cdot p_i$. C'est pour cette raison que les courbes obtenues avec $x = 11$ pour CO_2, A, N_2 sont en dessous de celles qui correspondent à $x = 5{,}5$, mais il est bien évident que cela suppose que la quantité de gaz inerte ne soit pas trop grande.)

Du point de vue de la théorie thermique, la comparaison des conductibilités et des capacités calorifiques du mélange binaire et des mélanges ternaires avec l'hélium donne les inégalités :

$$\lambda_{He} \gg \lambda_{O_2} \; ; \; \sum_{He\,(11)} M.c > \sum_{He\,(5{,}5)} M.c > \sum_{O_2} M.c$$

On doit donc observer un effet inhibiteur d'autant plus élevé que λ_{He} et Σ_{He} sont grands. Les conductibilités thermiques sont pratiquement indépendantes des pressions (sauf aux très hautes pressions) et par suite :

$$\lambda_{He}\ (x = 5{,}5) \neq \lambda_{He}\ (x = 11).$$

Les deux mélanges du point de vue thermique doivent se comporter à peu près de la même façon puisque l'influence des capacités calorifiques est faible (pour $x = 11$, l'effet inhibiteur est un peu plus grand que pour $x = 5{,}5$). Lorsque la température augmente, l'influence du facteur chaîne diminue et, par suite, l'effet promoteur sera d'autant plus petit que la température sera élevée ; mais, d'un autre côté, l'effet thermique dû principalement à la conductibilité augmente. Dans le cas de He,

l'effet thermique est prépondérant ; donc l'effet inhibiteur croît avec la température. Néanmoins, à haute température, la courbe 2 devrait être en dessous de 1 puisque D_{He} (11) $< D_{He}$ (5,5) ; mais, d'un autre côté, $\sum_{He\ (11)} M\ c > \sum_{He\ (5,5)} M\ c$; si l'influence inhibitrice de cette dernière inégalité est supérieure à l'effet promoteur dû à la première, la courbe 2 est au-dessus de 1 ; or c'est bien ce que l'on constate sur la figure IV, E, 9.

Les expériences avec le butane normal s'expliquent donc d'une façon rationnelle si l'on fait intervenir à la fois la diffusion des centres actifs et les propriétés thermiques des mélanges. Nous devons conclure que l'inflammation normale est un phénomène complexe qui correspond à des réactions d'oxydation en chaînes thermiques. Nous avons pu constater que, pour des mélanges ternaires voisins, seul un calcul rigoureux des coefficients caractéristiques des mélanges permettrait d'expliquer l'inversion des courbes d'inflammation lorsque la composition, la pression et la température des mélanges varient. Ce calcul n'est possible que si l'on admet que le mélange initial a peu évolué par suite de la réaction d'oxydation (toutes les théories admettent ce fait) ; mais, de toute façon, il est très compliqué. En tout cas, il est difficile d'imaginer une relation globale faisant intervenir à la fois D et λ dans l'équation de la courbe critique d'inflammation.

Dans l'étude des mélanges hexane-oxygène-gaz inerte, le coefficient a_i a été déterminé à partir des limites critiques (n a été déterminé par l'étude des retards) ; mais on peut aussi l'obtenir à partir des retards à l'inflammation. En effet, si l'on considère deux mélanges (avec et sans gaz inerte) pour lesquels $p_C/p_{O_2} = C^{te}$ et si l'on se place en un même point ($p = p_C + p_{O_2}$; T) des domaines d'inflammation des deux mélanges, la condition d'inflammation devient :

$$\tau\left(1 + a_i \cdot \frac{p_i}{p}\right) = \tau_0$$

τ, τ_0 sont respectivement les retards avec et sans gaz inerte ; p_i = pression partielle d'inerte. Cette relation donne donc a_i en un point (p, T) du domaine d'inflammation. L'étude de a_i en divers points permet de tracer les courbes $a_i = f$ (p, T). En collaboration avec P. Dugleux nous avons appliqué cette méthode à l'inflammation normale des mélanges de n-pentane représentés par l'équation :

$$C_5H_{12} + 4\ O_2 + x\ I$$

avec $x = 0$ et 7,5 et I = Ne, A.

On a exploré les domaines d'oxydation lente (retard des vitesses maximums) et d'inflammation normale. Les valeurs trouvées avec le néon et l'argon sont très irrégulières et il ne nous a pas été possible de dégager une variation régulière de a_i, ni du rapport a_{Ne}/a_A. On constate que le néon et l'argon sont des promoteurs, l'argon étant beaucoup plus efficace que le néon. La courbe critique avec ce dernier ($x = 7,5$) est très voisine de celle du mélange binaire. Cela était à prévoir, car l'examen du tableau IV, E, 6 montre que le néon se rapproche beaucoup de l'hélium du point de vue diffusion et conductibilité. Or le coefficient a_i est caractéristique de l'effet chaîne isothermique et le choix du néon n'est pas très heureux, car l'effet thermique avec ce gaz est loin d'être négligeable. Une étude rationnelle de a_i implique nécessairement d'après ce qu'on a vu pour le butane que l'effet chaîne pure soit maximum et l'effet thermique le plus petit possible. Si l'on veut comparer l'argon à un autre gaz inerte (l'azote n'est pas un véritable gaz inerte), il faut prendre le krypton ; mais son prix est très élevé, c'est pour cette raison que nous avons pris le néon. L'étude de a_i avec ce dernier ne pouvait pas aboutir, mais il est possible que l'on puisse dégager les variations de a_i en fonction de la température si l'on prend l'argon et le krypton, à condition de mesurer les retards avec une grande précision et d'avoir des expériences parfaitement reproductibles.

6. Courbes isochrones des flammes normales.

Pour un mélange gazeux combustible donné, la théorie des réactions en chaînes isothermiques donne pour la courbe des pressions critiques d'inflammation l'équation :

$$p^{n+1}\left(1 + a_i \frac{p_i}{p}\right) . \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = C^{te}$$

ou, si l'on utilise les coordonnées $\left(\log p, \frac{1}{T}\right)$, on a une droite :

$$\log p = \frac{A}{T} + B \qquad \left(A - \frac{E \log e}{(n+1) R}\right)$$

De même, à l'intérieur du domaine d'inflammation, la théorie montre que la condition d'inflammation est définie par la relation :

$$\tau . p^n . \left(1 + a_i \frac{p_i}{p}\right) . \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = C^{te}$$

Les courbes isochrones correspondent à $\tau = C^{te}$ et par suite, si l'on utilise les coordonnées $\left(\log p, \frac{1}{T}\right)$, on a des droites parallèles définies par l'équation :

$$\log p = \frac{A'}{T} + B' \qquad \left(A' = \frac{E \log e}{nR}\right)$$

Si l'on compare les deux coefficients constants A et A', on doit avoir :

$$\frac{A'}{A} = \frac{n+1}{n} = C^{te}$$

Sur la figure IV, E, 10 nous avons représenté le domaine d'inflammation normale du mélange hexane-air à 6 % avec une série de courbes isochrones. On constate que, sur la courbe des pressions critiques, le retard passe par un maximum vers 500° C. Les courbes isochrones expérimentales n'ont pas l'allure donnée par l'équation théorique :

$$p = K. \exp\left(\frac{E}{n\,RT}\right)$$

sauf au-dessus de 530° C. Effectivement, en utilisant les coordonnées $\log p, \frac{1}{T}$, les points des courbes isochrones se placent sur des portions de droites à condition que la température soit supérieure à 530° C. Les valeurs de A' pour $\tau = 3$, 2 et 1 s sont respectivement de 3.000, 3.300 et 3.250. Au-dessus de 500° C on trouve que A = 1.900. Le rapport $\frac{A'}{A}$ pour 3, 2 et 1 s est de 1,6 ; 1,74 et 1,75. L'étude du mélange à 4,6 % d'hexane-air donne $n_r = 3$ (étude des retards) et $n_c = 4$ (cinétique), on a donc $\frac{n_c + 1}{n_r} = \frac{5}{3} = 1{,}66$. Si l'on utilise la même valeur n dans le rapport $\frac{A'}{A}$, on trouve qu'il est égal à 1,3.

Sur la figure IV, E, 11 nous avons représenté les résultats expérimentaux obtenus avec un mélange de butane normal et d'oxygène. On constate que le maximum du retard critique est obtenu à 480° C

et que les courbes isochrones ont une allure semblable à celle des courbes théoriques au-dessus de 510° C. L'examen des courbes isochrones montre que, pour une même différence de retard, elles sont plus rapprochées pour les retards élevés que pour les retards faibles. D'autre part, l'intersection de ces courbes par des lignes isothermes est mieux définie au voisinage de la limite critique qu'à l'intérieur du domaine d'inflammation pour des températures supérieures à 525° C (fig. IV, E, 10). On conçoit que la variation du retard en fonction de la pression sur une isotherme puisse, pour des températures élevées et pour des valeurs faibles du retard, présenter un palier apparent (voir figure IV, E, 1, 2).

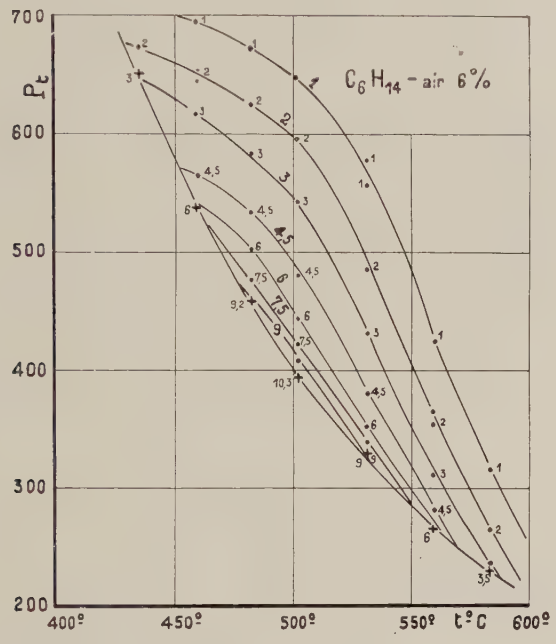


Fig. IV, E, 10.

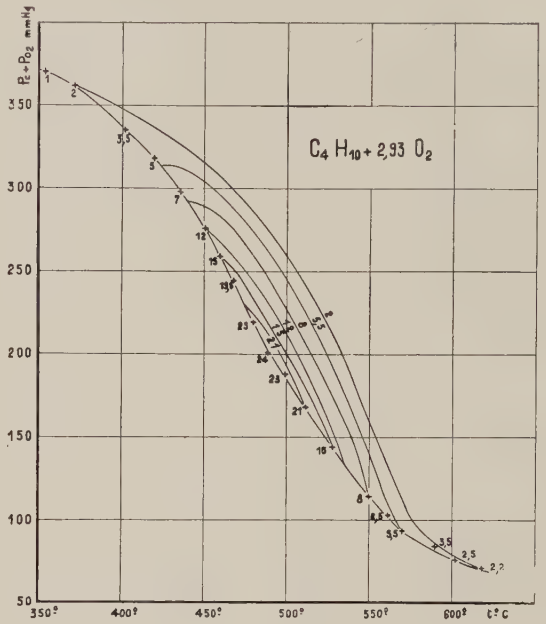


Fig. IV, E, 11.

Ces faits nous montrent une fois de plus que la théorie des chaînes isothermiques ne peut être utilisée que dans une partie très restreinte des domaines d'inflammation normale des hydrocarbures supérieurs (à haute température). Avec ces derniers, cette théorie est incapable de donner la courbe complète des limites critiques d'inflammation et l'allure des courbes isochrones ; en particulier elle ne permet pas de prévoir l'existence du maximum du retard critique.

Remarque.

Dans tout notre travail, nous avons donné des formules où figurent des pressions, des concentrations, des vitesses de réaction, etc...; pour déterminer les constantes, nous avons été amené à prendre les logarithmes des différents paramètres. Du point de vue mathématique, cette façon de procéder n'est pas correcte, car un logarithme est un nombre. Il eût été préférable d'utiliser des équations sans dimensions en introduisant des rapports de pression, de concentration, de vitesse de réaction, bien que cette pratique ne soit pas courante en chimie.

V. Mécanismes d'oxydation des hydrocarbures.

L'oxydation en phase gazeuse des hydrocarbures et de leurs dérivés présente un certain nombre de caractères communs qu'il est facile d'expliquer si l'on utilise la théorie des chaînes ramifiées dégénérées. En particulier, le fait que les réactions soient autocatalytiques et qu'elles présentent de longues périodes d'induction peut être relié à la naissance d'un composé intermédiaire relativement stable obtenu par une réaction en chaîne. Ce composé est responsable de la ramification lente des chaînes d'où résulte un accroissement de la concentration des centres actifs. Si tous les auteurs sont d'accord pour admettre ce mécanisme, il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit de fixer la nature du produit intermédiaire et les réactions qui conduisent à la ramification. Pour les hydrocarbures il y a deux zones d'oxydation bien définies : l'une à basse température, entre 200°-450° C où la structure des molécules joue un rôle capital et l'autre à haute température, c'est-à-dire au-dessus de 500° C où cette structure n'a qu'une importance secondaire. Dans ces deux régions, les mécanismes sont très différents et tous les expérimentateurs sont d'accord pour admettre que les réactions se font par l'intermédiaire de radicaux libres, mais, malheureusement, aucune théorie n'est susceptible de rendre compte de tous les faits observés. Nous étudierons en premier l'oxydation des hydrocarbures à basse température.

V, A. Mécanismes à basse température.

Dans ce cas, les réactions initiales font intervenir la rupture d'une liaison C-H plutôt que celle d'une liaison C-C. Dans les conditions normales, les produits initiaux d'oxydation d'un hydrocarbure réagissent en général avec l'oxygène plus facilement que l'hydrocarbure initial et, en conséquence, l'influence spécifique de la structure moléculaire doit apparaître dans le stade initial d'attaque de la molécule. Une molécule d'hydrocarbure peut posséder trois espèces de liaisons C-H : tertiaire, secondaire et primaire. La réactivité, en général, diminue lorsque l'on passe du carbone tertiaire au carbone primaire, s'il n'y a pas d'influence d'un facteur stérique ; cela résulte des études de pyrolyse (185), des mesures des énergies de dissociation des liaisons (207, 239), des études d'ionisation par collision avec des électrons (223) et de l'étude de la répartition des charges négatives des liaisons C-H (247) pour diverses molécules. Pour un C-H primaire, la force de liaison a tendance à diminuer lorsque la longueur de la chaîne de l'hydrocarbure augmente, donc sa réactivité augmente. De même, dans une molécule qui possède une double liaison, la force de liaison du C-H en position α est plus petite et, par suite, sa réactivité est plus grande. Les valeurs des réactivités des liaisons C-H varient avec les conditions expérimentales et aussi avec la nature des réactions de base (pyrolyse, nitration, chloration, combustion, etc...). Nous donnons dans le tableau V, A, 1, à titre d'exemple, les valeurs relatives moyennes obtenues par divers auteurs ; on constate que les réactivités sont toujours dans le sens $CH > CH_2 > CH_3$. Les vitesses d'oxydation des paraffines montrent que les carbones secondaires sont d'autant plus réactifs qu'ils sont éloignés des groupes CH_3 (46, 47). La substitution d'un groupe CH_3 sur un carbone secondaire d'une paraffine peut rendre plus réactif le carbone secondaire le plus éloigné des groupes méthyles que le carbone tertiaire du point de substitution. C'est ce que l'on observe avec le 2 méthylpentane, le CH_2 en position 3 est plus réactif que le CH en position 1 (48). L'introduction des groupes OR, Cl, NH_2 et CO dans une molécule d'hydrocarbure augmente la vitesse d'oxydation, tandis que le groupe CH_3 la diminue (106). Les réactivités relatives

TABLEAU V, A, 1.

RÉACTION	C–H PRIMAIRE	C–H SECONDAIRE	C–H TERTIAIRE	AUTEURS
Pyrolyse des paraffines à 300° C.	1	3	33	RICE (185)
— — 600° C	1	2	10	
— — 1.000° C.	1	1,6	5	
Chloration photochimique des paraffines à 20° C	1	3,25	4,43	HASS (97)
Nitration des paraffines à 380°-420° C	1	2,7	10	BOORD (27)
Combustion des polyméthyl-paraffines	1	3,6	6,9	
— mono-alkylbenzène (position α)	1	5,3	8,4	
— — (position β)	1	2,2	8,4	
Deshydratation des alcools	1	4,9	8,9	BOORD (28)

des liaisons CH d'un hydrocarbure varient avec les conditions expérimentales. HASS et ses collaborateurs (27, 97) ont trouvé que la nitration de l'isobutane à 150° C ne donne que du nitro-isobutane tertiaire, tandis qu'à 420° C on obtient 90 % de nitro-isobutane primaire et 10 % du composé tertiaire. Dans le premier cas, la réactivité d'une liaison primaire étant prise égale à 1, la liaison tertiaire a une réactivité pratiquement égale à l'infini. A 420° C, les réactivités primaire et tertiaire sont égales à 1. La nitration du pentane normal à 420° C et de l'isopentane à 380° C conduit aux valeurs des réactivités données sur les formules suivantes :

$$\underset{1}{CH_3} - \underset{1,5}{CH_2} - \underset{3,3}{CH_2} - \underset{1,5}{CH_2} - \underset{1}{CH_3}$$

$$\underset{1}{CH_3} - \underset{10}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}} - \underset{7,42}{CH_2} - \underset{2,34}{CH_3}$$

Avec le pentane normal, la réactivité totale donne le pourcentage des différents composés obtenus : 6 primaire = 32 %, 6 secondaire en position 2 = 32 % et 6,6 secondaire en position 3 = 36 %. De même, avec l'isopentane, on trouve : 15,9 % primaire substitué, 27 % tertiaire, 38,6 % secondaire

et 18,6 % primaire en position 4. Dans ces expériences sur la nitration à 400° C, une partie de l'hydrocarbure initial (60-80 %) a été transformée par simple substitution, mais l'autre (40-20 %) a été transformée par rupture des liaisons C-C. Ces faits montrent qu'une molécule d'hydrocarbure au-dessus de 200° C est attaquée sur toutes ses liaisons et que les réactivités sont variables avec les conditions expérimentales. Il est évident que des faits analogues se retrouvent dans l'oxydation des hydrocarbures. Des analyses quantitatives des produits intermédiaires sont seules capables de donner les réactivités en divers points d'une molécule et, par suite, de fixer les points d'attaque privilégiée. Les substances intermédiaires initiales sont généralement très instables et il est pratiquement impossible d'éviter leur transformation ultérieure et les analyses sont très complexes. A l'heure actuelle, certains produits intermédiaires (peroxydes, aldéhydes, cétones) ont été mis en évidence dans des conditions expérimentales très particulières. Les différents auteurs ont essayé d'interpréter leurs résultats sommaires en fixant le point d'attaque de la molécule d'hydrocarbure. Certains expérimentateurs supposent que l'attaque se fait toujours sur la liaison tertiaire (246, 247), d'autres indiquent qu'elle a lieu de préférence sur la liaison secondaire (46, 47) ou primaire (133 *e*, 165, 178). D'après ce qui précède, il est préférable de supposer que l'attaque de la molécule se fait sur toutes les liaisons proportionnellement à leurs réactivités. Ce point étant fixé, il nous faut maintenant examiner quelle est la nature des produits primaires de l'oxydation et le mécanisme de leur formation. L'étude bibliographique montre que deux théories ont été proposées pour résoudre ce problème. Dans la première théorie (théorie peroxydique), on suppose que l'oxydation donne directement un radical peroxyde RO_2 ou un hydroperoxyde ROOH ; ces substances sont responsables de la ramification des chaînes. Dans la seconde, l'oxydation de l'hydrocarbure donne comme produits intermédiaires des aldéhydes qui interviennent dans la réaction d'oxydation comme agents de ramification, tandis que les peroxydes ne jouent, dans ce cas, qu'un rôle secondaire.

1. Théorie peroxydique.

Les principes fondamentaux de cette théorie de l'auto-oxydation ont été donnés pour la phase liquide (13, 66). Son application à l'étude du cliquetis des moteurs à explosion avait conduit initialement les expérimentateurs à admettre que les peroxydes ne prenaient naissance qu'en phase liquide (36, 147). Ultérieurement, des expériences très nombreuses ont été entreprises au laboratoire et sur les moteurs (30, 60, 146, 251) en vue d'étudier systématiquement l'oxydation en phase gazeuse des hydrocarbures. Ces expériences ont montré que les peroxydes apparaissent aussi en phase gazeuse (60 *a*, 64, 238 *a*, 240, 250). C'est à partir de ces résultats que les fondements définitifs de la théorie ont été donnés. On admet, dans cette théorie, que le produit primaire qui se forme est un alkylhydroperoxyde. On peut donc écrire les équations de la chaîne d'oxydation sous la forme :

$$RH = R\cdot + H$$
$$R\cdot + O_2 = RO_2^*\cdot$$
$$RO_2^*\cdot + RH = ROOH + R\cdot$$

Par la suite, un grand nombre d'expérimentateurs ont apporté des preuves directes ou indirectes à l'appui de cette théorie. En particulier, on a pu mettre en évidence, dans les produits primaires de l'oxydation, des peroxydes ou des substances qui se comportent comme des hydroperoxydes (49, 64, 238 *a*). Ces derniers sont des promoteurs très énergiques de l'oxydation des hydrocarbures (56, 154). La diminution de pression initiale observée fréquemment au cours de l'oxydation des hydrocarbures est attribuée à la formation de peroxydes (5, 11, 140, 142). Des analyses très précises par polarographie ont montré que, dans l'intervalle de température 250°-450° C, la plus grande partie des peroxydes est constituée par de l'eau oxygénée (70 %), l'autre partie contient des dialkylperoxydes et

des traces d'hydroperoxydes (14, 187). Des hydroperoxydes ont été isolés à des températures inférieures à 250° C dans l'oxydation des aldéhydes ou avec des hydrocarbures ramifiés qui comportent une liaison tertiaire (141). L'étude par spectrographie d'absorption des réactions préflamme (domaine des flammes froides) montre que l'oxydation se fait par l'intermédiaire d'une β dicétone ou d'une aldéhyde cétone qui proviennent de la déshydratation d'une hydroperoxyde instable (18, 19, 227). Ces faits font ressortir que les hydroperoxydes se trouvent toujours sous forme de traces et que les intermédiaires les plus importants sont des aldéhydes ou des cétones ; il est évident que ce point n'est pas favorable à la théorie et c'est pourquoi un certain nombre d'expérimentateurs ne l'acceptent pas sous la forme simplifiée qui précède. Comme nous l'avons déjà vu au cours de notre travail, la théorie des peroxydes permet d'expliquer la présence d'un domaine d'inflammation à basse température (péninsule, coefficient de température négatif), l'existence de flammes froides simples et multiples et l'inflammation en deux stades. D'un autre côté, elle rend compte du phénomène du cliquetis des moteurs (216). La théorie peroxydique, malgré certains points faibles, est généralement acceptée par la majorité des théoriciens et techniciens de la combustion des hydrocarbures (Egerton, Ubbelohde, Walsh, Sokolik, Neumann, Hinshelwood, Cullis, Mulcahy, etc...).

2. Théorie aldéhyde-peroxydique.

Au cours de l'oxydation des hydrocarbures supérieurs dans l'intervalle de température 260°-450° C, des flammes froides apparaissent, leur spectre d'émission correspond à celui de la formaldéhyde excitée. Le même phénomène est observé beaucoup plus facilement avec les aldéhydes, les cétones supérieures et les éthers-oxydes. De plus, on a montré (232), dans le cas de l'acétaldéhyde, que, pour un quantum de lumière émis, 10^6 molécules d'aldéhyde réagissent ; la réaction qui conduit à la formaldéhyde excitée est par suite une réaction très rare. De plus, en dehors du domaine d'inflammation froide des mélanges combustible-oxygène, riches en combustible, on constate que la réaction d'oxydation se traduit par une variation de pression en fonction du temps qui est une courbe en S. A l'intérieur du domaine, on retrouve la même courbe en S, mais, en plus, il apparaît pendant des temps très courts une ou plusieurs variations brusques de pression qui correspondent à une ou plusieurs flammes froides. Le passage de ces flammes ne modifie pas l'allure de la courbe en S, ni la concentration des aldéhydes, tandis que la concentration des peroxydes (hydro ou dialkyl) subit une diminution brutale (17, 162 *a*, 187). La vitesse d'oxydation déterminée à partir de la courbe en S est plus grande à l'intérieur du domaine d'inflammation froide qu'à l'extérieur de celui-ci, aussi bien à basse qu'à haute température. La flamme froide est une réaction secondaire qui ne perturbe que très peu la réaction d'oxydation principale. Les analyses chimiques montrent que les aldéhydes sont les substances intermédiaires les plus importantes (14). Comme les peroxydes se forment plus facilement à partir de ces substances, on est conduit à admettre que les peroxydes se forment par l'intermédiaire des radicaux qui proviennent des aldéhydes. De ces faits, Norrish (166) déduit le schéma réactionnel d'initiation et de propagation de l'oxydation des hydrocarbures à basse température :

$$RCH_2\cdot + O_2 \begin{cases} \nearrow RCHO + OH\cdot \\ \searrow RCH_2OO\cdot \end{cases} \qquad \text{(initiation)}$$

$$\begin{aligned} \cdot OH + RCH_3 &= RCH_2\cdot + H_2O \\ RCH_2OO\cdot + RCH_3 &= RCH_2OOH + RCH_2\cdot \end{aligned} \qquad \text{(propagation)}$$

L'oxydation peut donc se faire par deux voies différentes, l'une donne des aldéhydes (réaction

principale) et l'autre un hydroperoxyde. D'après la théorie donnée par SALNIKOV (195), les flammes froides périodiques sont associées avec l'auto-échauffement périodique du mélange gazeux par suite du couplage de la réaction principale avec la réaction secondaire très exothermique. Ceci peut être expliqué par une fluctuation du facteur de ramification associée avec de faibles variations périodiques de la concentration des aldéhydes supérieures et des peroxydes. Or l'aldéhyde (voir mécanisme à haute température) peut s'oxyder par deux mécanismes, l'un conduit à la ramification et l'autre correspond à l'oxydation dégradante des aldéhydes supérieures pour donner de la formaldéhyde. Cette dernière réaction a une vitesse qui augmente plus rapidement avec la température que celle de la première ; la concentration stationnaire de l'aldéhyde supérieure diminue et le facteur de ramification décroît. Ce mécanisme permet de rendre compte de l'existence des flammes froides simples, multiples, flammes en deux stades et d'un coefficient de température négatif. NORRISH admet que, dans certains cas, ROOH peut être un agent de ramification à basse température, mais que cela ne modifie pas le mécanisme basé sur l'oxydation des aldéhydes.

LEWIS et VON ELBE (133 *d*) supposent que l'oxydation à basse température se fait par l'intermédiaire du radical peroxyde qui peut donner deux réactions. La réaction principale correspond à une décomposition du radical peroxyde qui donne des aldéhydes qui s'oxydent ultérieurement par attaque du groupe CHO, pour donner le radical RCO. Ce dernier, par décomposition, conduit au radical R et à du CO (chaîne non ramifiée analogue à celle de l'oxydation du méthane). La réaction secondaire donne ROOH qui se condense avec les aldéhydes pour donner un oxydialkyl-peroxyde. Celui-ci, par décomposition, est responsable de la ramification des chaînes. On a donc le schéma :

$$R'-\underset{\cdot}{C}H-CH_2-R''+O_2 \rightarrow R'-\underset{\underset{O}{|}}{CH}-CH_2-R'' \rightarrow R'CHO + R''CH_2O\cdot$$

$$R''CH_2O\cdot \rightarrow R''\cdot + CH_2O$$

$$R\,CH_2\cdot + O_2 \rightarrow RCH_2O_2\cdot \begin{cases} \cdot OH + RCHO \\ H_2O + R\underset{\cdot}{C}O \rightarrow R\cdot + CO \end{cases}$$

réaction principale

$$RCH_2O_2\cdot + RH \rightarrow RCH_2OOH + R\cdot$$

$$RCH_2OOH + HCHO \rightarrow RCH_2OOCH_2OH \rightarrow RCH_2O\cdot + \cdot OCH_2OH$$

$$RCH_2O\cdot \rightarrow R\cdot + CH_2O\,; \quad \cdot OCH_2OH \rightarrow CH_2O + \cdot OH$$

réaction secondaire

Lorsque la température augmente ROOH $\rightarrow$ RO + OH, la réaction de condensation est moins fréquente et la ramification diminue. A très haute température, la réaction secondaire est absente ; il ne subsiste que la réaction principale (oxydation lente de flamme normale). A l'aide de ce schéma, on explique tous les phénomènes qui sont observés à basse température (flamme froide simple et multiple, flamme en deux stades, auto-inhibition par la formaldéhyde, coefficient de température négatif).

Les deux mécanismes proposés dans ce paragraphe montrent que l'oxydation à basse température est un processus complexe qui fait intervenir à la fois les mécanismes d'oxydation par les aldéhydes et les peroxydes. Cette façon de voir conduit à un mécanisme général homogène qui couvre les zones des basses et hautes températures, puisque, pour ces dernières, il suffit de supprimer la réaction secondaire pour obtenir le processus d'oxydation valable dans cette zone de température (mécanisme général des hydrocarbures à haute température). Du point de vue du cliquetis des moteurs la théorie aldéhyde-peroxydique est équivalente à la théorie peroxydique.

3. Dégradation des hydrocarbures.

Dans les processus d'oxydation des combustibles, la dégradation des molécules peut conduire à des substances intermédiaires très différentes suivant les conditions expérimentales. De faibles quantités d'oxygène par exemple sont susceptibles de produire une pyrolyse (128) très importante du combustible initial à des températures beaucoup plus basses que celles que l'on doit atteindre pour décomposer la substance initiale lorsqu'il n'y a pas d'oxygène. Ce fait et d'autres expériences (2, 70, 170) montrent que la pyrolyse joue un rôle important dans les processus d'oxydation, parallèlement à l'oxydation directe des produits intermédiaires. On en tiendra compte dans le mécanisme d'oxydation à basse température des hydrocarbures que nous allons donner et qui utilise la théorie peroxydique. Nous ne donnerons pas ici les mécanismes basés sur la théorie aldéhyde-peroxydique ; d'après les schémas qui précèdent, il est facile de les déduire de la théorie des peroxydes et du mécanisme d'oxydation à haute température.

Mécanisme par peroxydation.

L'oxydation de l'hydrocarbure se fait par six étapes consécutives :

$$RH \rightarrow R\cdot + H\cdot \qquad \text{initiation}$$

$$\left.\begin{array}{l} R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2^*\cdot \\ RO_2^*\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot \end{array}\right\} \text{propagation}$$

$$\left.\begin{array}{l} ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH \\ \cdot OH + RH \rightarrow R\cdot + H_2O \\ RO\cdot \rightarrow R'\cdot + \text{produits inactifs} \end{array}\right\} \text{ramification}$$

La décomposition du radical oxyalkyl donne un composé oxygéné et un radical plus petit R'.

$$RO\cdot \left\{\begin{array}{l} R' - CH_2 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} - O\cdot \rightarrow R' - CH_2\cdot + CH_3 - CO - CH_3 \\ R' - CH_2 - \overset{\overset{CH_3}{/}}{CH} - O\cdot \rightarrow R' - CH_2\cdot + CH_3\,CHO \\ R' - CH_2 - CH_2O\cdot \rightarrow R' - CH_2\cdot + CH_2O \end{array}\right.$$

La rupture de la chaîne peut se faire par recombinaison des radicaux, décomposition des radicaux pour donner une oléfine et une paraffine, réaction avec une autre molécule pour donner des produits inactifs et aussi rupture sur les parois.

La décomposition du radical RO dans le cas d'une paraffine très méthylée donne une grande quantité d'acétone ou d'une cétone supérieure méthylée comme produit d'oxydation initial, tandis qu'avec une paraffine normale, on obtient de la formaldéhyde ou une aldéhyde supérieure. L'oxydation ultérieure des aldéhydes se fait très facilement par l'intermédiaire de l'hydrogène aldéhydique, par suite la dégradation est rapide. Au contraire, pour l'acétone et les cétones supérieures très méthylées, la réactivité des atomes d'hydrogène est faible ; par suite la dégradation est lente.

Suivant le point d'attaque de la molécule initiale, la dégradation se fait par des intermédiaires

différents. WALSH (247) suppose que l'attaque se fait toujours de préférence sur un carbone tertiaire, il donne comme exemple l'isooctane (2, 2, 4 triméthylpentane). CULLIS et HINSHELWOOD (46, 149) indiquent que l'attaque se fait sur un carbone secondaire et que le peroxyde est un dialkylperoxyde. Si l'on suppose que l'attaque de la molécule initiale se fait sur chaque hydrogène proportionnellement à sa réactivité, le mécanisme est très complexe. En effet si l'on prend par exemple deux isomères : l'hexane normal et le néohexane (2, 2 diméthylbutane), on obtient les radicaux suivants :

A) $CH_3 - (CH_2)_4 - CH_2\cdot$ A′) $(CH_3)_3 \equiv C - CH_2 - CH_2\cdot$

B) $CH_3 - (CH_2)_3 - CH\cdot$ (|) CH_3 B′) $(CH_3)_3 \equiv C - CH\cdot$ (|) CH_3

C) $CH_3 - (CH_2)_2 - CH\cdot$ (|) C_2H_5 C′) $CH_3 - CH_2 - C\ (CH_3)_2 - CH_2\cdot$

Les réactivités relatives des hydrogènes primaire, secondaire et tertiaire sont 1 ; 3, 6 et 6,9 (tableau V, A, 1). A partir de ces valeurs et en tenant compte du nombre de chaque espèce d'atome d'hydrogène, le calcul montre que, pour l'hexane normal 17,2 %, des réactions en chaînes sont initiées par l'intermédiaire du radical A, 41,4 % par le radical B et 41,4 % par C. Si la dégradation initiale de la molécule se fait par la voie normale donnée dans le schéma réactionnel et que la rupture des liaisons se fasse uniquement sur C — C, on trouve que l'oxydation primaire conduit à 65,5 % du carbone initial sous la forme de formaldéhyde, 13,7 % d'acétaldéhyde et 20,7 % de propionaldéhyde. Dans le cas du néohexane, le calcul montre que 15,6 % des chaînes sont initiées par le radical A′, 37,5 % par B′ et 46,9 % par C′. L'oxydation primaire donne 37,4 % du carbone initial sous la forme de formaldéhyde, 12,5 % d'acétaldéhyde et 49,9 % d'acétone. Dans le cas de l'hexane, la moyenne de régénération des chaînes est de 4,76, tandis que, pour le néohexane, elle est de 3,64. De plus, pour l'hexane, les produits primaires sont des aldéhydes qui sont très réactives ; mais, avec l'isomère, 50 % se retrouvent sous forme d'acétone peu réactive. Ce calcul sommaire montre que, dans le mécanisme d'oxydation, il faut tenir compte de tous les points d'attaque possible de la molécule, même dans le cas où il y a une liaison C-H privilégiée, car les produits primaires qui dérivent des autres liaisons sont loin d'être négligeables. En général les expérimentateurs se limitent à des conditions très particulières qui diffèrent notablement d'un cas à l'autre. Les résultats obtenus sont généralement différents et l'extrapolation à des domaines plus étendus conduit à des conclusions divergentes. Un mécanisme d'oxydation dans un intervalle de température donné n'est valable que si l'on explore complètement le domaine en faisant varier tous les paramètres.

Le mécanisme d'oxydation simplifié qui précède fait intervenir les radicaux alkylperoxyde et oxyalkyl. Dans un mécanisme général, il est indispensable de connaître les différentes réactions élémentaires auxquelles ces radicaux sont susceptibles de donner naissance au cours de l'oxydation dans le domaine des basses températures. Ces réactions conduisent aux produits primaires d'oxydation. VAUGHAN et ses collaborateurs (20), grâce à l'étude systématique des peroxydes aliphatiques, ont pu donner un schéma généralisé du mécanisme de l'oxydation qui ne fait intervenir que des réactions élémentaires vérifiées expérimentalement. Ce schéma que nous donnons ci-dessous comprend deux parties : l'une est relative aux réactions qui donnent le radical $RO_2\cdot$ et ses transformations successives pour obtenir le radical $RO\cdot$ et l'autre correspond aux réactions de $RO\cdot$ qui conduisent aux produits primaires. En résumé, ce schéma montre que le radical alkyl $R\cdot$ (initiation) réagit

quantitativement avec l'oxygène pour donner RO_2.. Celui-ci se transforme en radical oxyalkyl, soit par fixation d'un atome H pour donner un hydroperoxyde qui se décompose en donnant des radicaux oxyalkyl et hydroxyl, soit par réaction avec un autre radical peroxyde pour donner des radicaux oxyalkyl et de l'oxygène, soit par réaction avec R. (concentration d'oxygène très faible) pour donner un radical dialkylperoxyde qui se décompose en radicaux oxyalkyl. L'hydroperoxyde

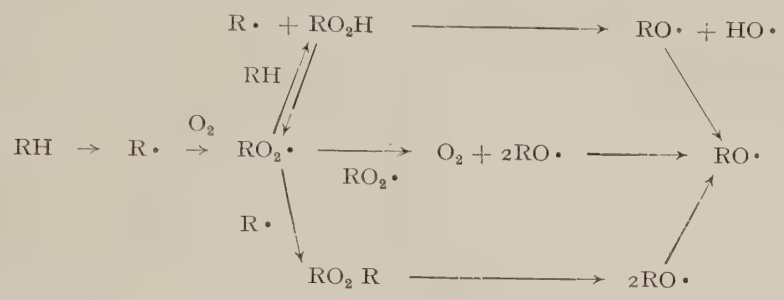


Schéma de formation du radical oxyalkyl.

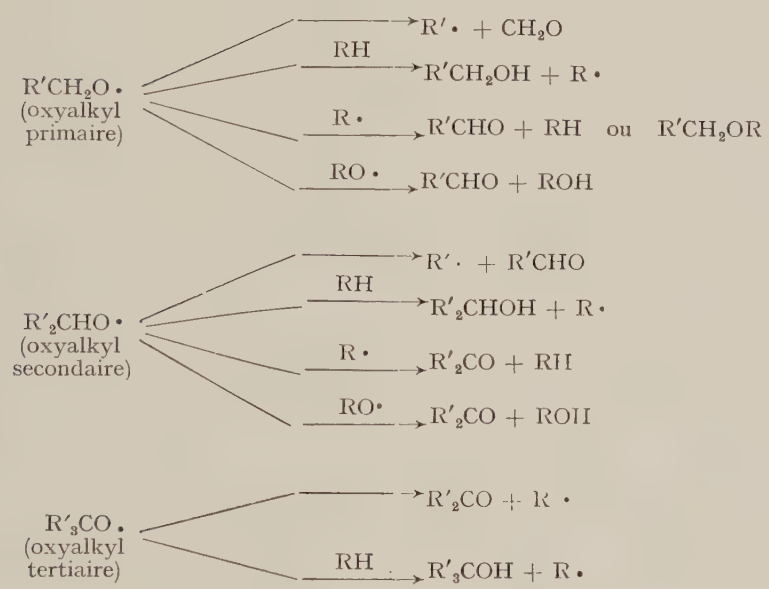


Schéma de formation des produits primaires.

peut donner dans certains cas un radical RO_2. par perte de l'atome d'hydrogène. Le schéma de formation des produits primaires à partir des radicaux oxyalkyl primaire, secondaire et tertiaire montre qu'ils peuvent donner, par décomposition ou par réaction avec d'autres radicaux, des aldéhydes et des cétones. Les radicaux RO., par fixation d'un atome d'hydrogène d'une autre molécule, conduisent à des alcools et ils peuvent produire par combinaison avec un radical R. de faibles quantités d'éther-oxydes.

Il ne faut pas oublier que le mécanisme proposé n'a pas été obtenu par l'étude directe de l'oxydation des hydrocarbures, son but est de prévoir les diverses réactions élémentaires qui peuvent se produire au cours de l'oxydation. L'étude directe de cette dernière, dans des conditions données, permet d'isoler des produits intermédiaires divers. Lorsque l'on établit le schéma réactionnel, il ne faut faire appel qu'à des réactions élémentaires plausibles pour expliquer la formation des intermédiaires et des produits finals, d'où l'utilité du mécanisme général qui a été donné.

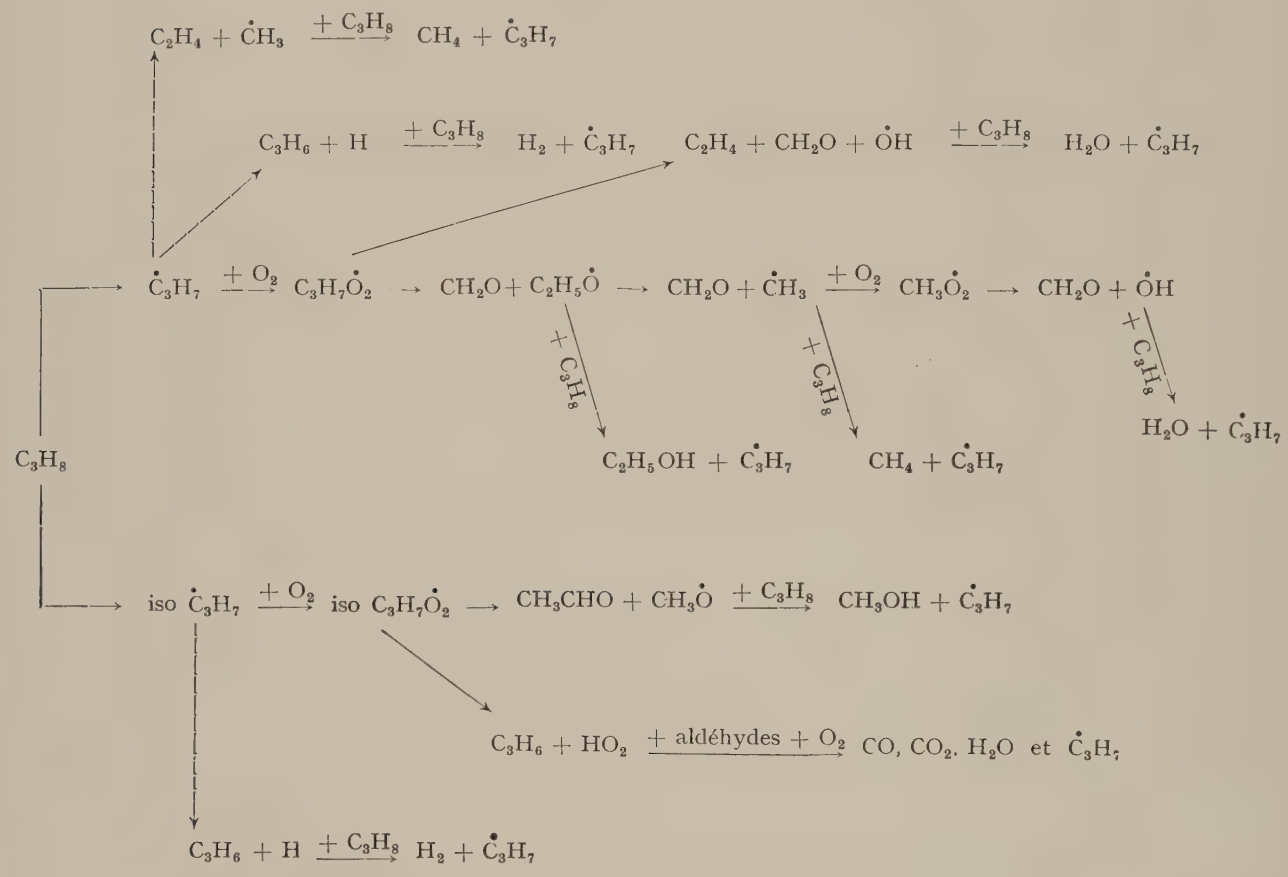


Schéma de dégradation des mélanges riches propane-oxygène entre 250°-400° C.

D'après ce qu'on vient d'exposer, le mécanisme de l'oxydation des hydrocarbures supérieurs est très compliqué dans l'intervalle de température 250°-450° C et, en général, les expérimentateurs se sont limités à des études partielles par suite de la complexité des réactions. Néanmoins, avec le propane qui est le premier terme de cette série, les expériences ont été très nombreuses et les analyses chimiques des produits intermédiaires sont relativement faciles (96, 162, 170, 172, 173). Nous allons donner dans ce cas un mécanisme de la dégradation de la molécule de propane pour des mélanges (très riches) carbure-oxygène voisin de l'équimoléculaire. Ce mécanisme a été proposé par SEMENOV (205) à la suite des travaux de CHTERN et de ses collaborateurs (43, 177, 187, 206, 226). La

réaction se fait dans deux directions : l'une correspond à la pyrolyse et l'autre à l'oxydation des radicaux propyle normal et isopropyle. La décomposition du radical isopropyle donne du propylène seulement, tandis que le radical propyle normal conduit à du propylène et de l'éthylène. L'analyse des produits finals montre que l'on trouve : H_2, CH_4, C_2H_4, C_3H_6, CO, CO_2, H_2O, formaldéhyde, acétaldéhyde, alcools méthylique et éthylique, peroxydes constitués principalement par l'eau oxygénée. Il est évident que les éthyléniques ne se forment plus si l'on a assez d'oxygène. Tout l'ensemble du mécanisme est basé sur les radicaux propyle et isopropyle qui réapparaissent toujours aux extrémités des différentes chaînes pour fermer le cycle. Ce schéma incomplet ne rend pas compte de la présence des acides et des peroxydes dans les produits finals. Si l'on étudie des mélanges propane-oxygène beaucoup moins riches en combustible, une partie des intermédiaires est transformée et même certaines chaînes de dégradation peuvent disparaître. Nous avons donné ce schéma à titre d'exemple pour bien montrer la complexité des réactions de dégradation dans le cas d'une molécule simple comme le propane ; cela permet d'entrevoir les complications des réactions de dégradation lorsque l'on a affaire à des molécules compliquées.

Dans les réactions d'oxydation à basse température, la pyrolyse joue un rôle de plus en plus grand au fur et à mesure que la température augmente. Vers 400° C (zone intermédiaire), bien que les diagrammes d'inflammation présentent des limites nettes, l'étude de l'oxydation lente montre que l'on a affaire à des réactions complexes qui font intervenir à la fois les mécanismes des basses et hautes températures. Ce dernier devient de plus en plus prépondérant lorsque la température augmente ; nous allons maintenant examiner ce mécanisme particulier.

V, B. Mécanismes à haute température.

L'oxydation des hydrocarbures aux températures supérieures à 450° C présente des caractères généraux qui s'expliquent facilement à l'aide de la théorie des chaînes ramifiées dégénérées, donnée par Semenov. L'oxydation est caractérisée d'une part par une vitesse d'oxydation autocatalytique qui conduit soit à l'inflammation, soit à une vitesse maximum après laquelle la vitesse tend vers zéro. Comme nous l'avons déjà vu, l'oxydation à haute température des hydrocarbures supérieurs est perturbée du fait que ces carbures possèdent un domaine d'oxydation à basse température. Pour étudier le domaine des hautes températures, on a donc intérêt à choisir des hydrocarbures qui ne présentent pas ce mode d'oxydation, puis d'essayer d'appliquer les résultats obtenus aux autres hydrocarbures. Nous allons donc examiner en premier l'oxydation du méthane.

1. Oxydation du méthane.

Les expériences (26, 75, 164, 199 *d*) sur l'oxydation lente du méthane montrent que la réaction a toutes les caractéristiques d'une réaction en chaînes ramifiées dégénérées et que la substance intermédiaire responsable de la ramification est la formaldéhyde (25, 164). Les bases fondamentales du schéma cinétique de l'oxydation du méthane ont été données par Norrish et ses collaborateurs (165). L'oxydation du méthane débute par un processus qui met en jeu des atomes d'oxygène et se poursuit par une chaîne non ramifiée dans laquelle se forme continuellement de la formaldéhyde. La rupture des chaînes se fait sur les parois ou en phase gazeuse à haute pression. La formaldéhyde qui s'accumule progressivement est détruite par deux processus ; l'un donne naissance à de nouvelles chaînes et l'autre consomme la formaldéhyde sans modifier le nombre de chaînes. La période d'induction correspond au temps nécessaire pour que la pression de formaldéhyde atteigne sa valeur maximum. Le fait que la formaldéhyde joue un rôle capital dans l'oxydation du méthane implique

que les centres actifs sont les mêmes dans l'oxydation de CH_4 et CH_2O. Le mécanisme d'oxydation de la formaldéhyde (12) fait intervenir uniquement les radicaux H, OH et HO_2, car le radical CHO• est instable. NORRISH déduit de là que la chaîne se propage dans le cas du méthane par les radicaux OH et CH_3. Finalement, il donne le schéma d'oxydation du méthane suivant :

(1) $CH_4 + O_2$	→	$CH_2O + H_2O$	initiation et ramification dégénérée
(2) $CH_2O + O_2$	→	$CH_2O_2 + O\cdot$	
(3) $O\cdot + CH_4$	→	$CH_3\cdot + HO\cdot$	
(4) $HO\cdot + CH_4$	→	$CH_3\cdot + H_2O$	propagation
(5) $CH_3\cdot + O_2$	→	$CH_2O + HO\cdot$	
(6) $CH_2O + HO\cdot$	→	$CO + H_2O + H\cdot$	chaîne couplée de la formaldéhyde
(7) $H\cdot + O_2 + CH_2O$	→	$CO + H_2O + HO\cdot$	
(8) $H\cdot + O_2 + M$	→	$HO_2 + M$	rupture
(9) $HO\cdot$ + surface	→	rupture	

M représente une molécule quelconque (O_2, CH_4, gaz inerte).

L'initiation de la réaction débute par la formation de traces de formaldéhyde par l'équation 1. Les radicaux OH produits par la réaction 3 conduisent à la propagation de la chaîne par les réactions 4 et 5 qui donnent de la formaldéhyde. Lorsque la formaldéhyde est oxydée par la réaction 2 en donnant un atome d'oxygène qui initie une nouvelle chaîne, on a une chaîne dégénérée. Néanmoins la plus grande partie de CH_2O est oxydée par les réactions en chaînes 6 et 7 qui ne produisent pas de nouveaux centres actifs pour l'oxydation du méthane comme cela est nécessaire pour avoir une ramification dégénérée. La rupture des chaînes se fait en phase gazeuse par la réaction 8 et sur la surface par 9. Les réactions 7 et 8 ne sont pas des réactions ternaires mais binaires, elles correspondent au radical activé HO_2^*. Ce schéma réactionnel permet de déduire la vitesse d'oxydation par application du principe de l'état stationnaire aux concentrations des divers radicaux et de la formaldéhyde. On obtient finalement, pour la vitesse d'oxydation, l'expression simplifiée :

$$W = \frac{K\,(CH_4)^2\cdot(O_2)\cdot\,P\cdot d}{K' + K''\,P^2.d}$$

K, K′, K″ constantes ; (CH_4), (O_2) concentrations ; P = pression totale $(CH_4 + O_2)$; d = diamètre du récipient. Entre 450°-550° C, les faits expérimentaux sont correctement représentés par l'expression de la vitesse d'oxydation obtenue à partir du schéma donné par NORRISH ; il existe néanmoins d'autres schémas réactionnels qui conduisent à des résultats similaires.

En particulier, LEWIS et VON ELBE (133 *c*) donnent un schéma qui fait intervenir d'autres radicaux pour interpréter les résultats cinétiques de l'oxydation de la formaldéhyde, obtenus par divers auteurs (210, 219), résultats qui ne concordent pas avec ceux de NORRISH (12). Ils supposent que le radical CHO• est stable (89) ainsi que le radical performyl $CHO_3\cdot$, qui est, dans ce cas, responsable de la formation d'acide performique qui a été isolé dans des analyses chimiques particulières (25). Puisque la formaldéhyde joue un rôle essentiel dans l'oxydation du méthane, en principe, dans cette dernière, il suffirait de prévoir les réactions de formation directe de CH_2O et d'y ajouter un mécanisme d'oxydation analogue à celui de la formaldéhyde. Malheureusement, dans l'oxydation du méthane, la surface des réacteurs joue un rôle capital qui est très différent suivant les conditions

expérimentales. Les résultats obtenus divergent. Comme, en général, la vitesse d'oxydation est déduite de l'étude des variations de pression, c'est une vitesse globale qui est incapable de traduire en particulier les réactions qui se font sans variation du nombre des molécules. Or les expérimentateurs utilisent des hypothèses basées sur des expériences indirectes pour donner des schémas réactionnels qui permettent de déduire la vitesse globale d'oxydation. Il est évident dans ces conditions que l'accord est impossible. Les analyses chimiques systématiques des substances intermédiaires sont seules capables de résoudre ce problème, mais, à l'heure actuelle, elles sont à peine ébauchées. L'examen critique des études expérimentales sur l'oxydation du méthane par LEWIS et VON ELBE les a conduits au mécanisme d'oxydation suivant :

1) $HCHO + O_2 = \text{radicaux libres} \rightarrow \cdot OH$
2) $\cdot OH + CH_4 = H_2O + CH_3\cdot$
3) $CH_3\cdot + O_2 = HCHO + \cdot OH$
4) $\cdot OH + HCHO = H_2O + CHO\cdot$
5) $CHO\cdot + O_2 = CO + HO_2\cdot$
6) $CHO\cdot + O_2 + M = CHO_3\cdot + M$
7) $CHO_3\cdot + HCHO = 2\ CO + H_2O + \cdot OH$
8) $\cdot OH + \text{surface} \rightarrow \text{rupture}$
9) $HO_2\cdot + \text{—} \rightarrow \text{—}$
10) $HCHO + O_2 + \text{surface} \rightarrow \text{rupture.}$

L'application à ce schéma du principe de l'état stationnaire des concentrations des divers radicaux et de la formaldéhyde donne pour la vitesse d'oxydation du méthane la relation :

$$W = K\ (CH_4)\cdot(O_2)\cdot \frac{K_1\cdot (CH_4)\cdot (M)\cdot d^2 - K_2\cdot d^{-1} - 1}{K_3\cdot (CH_4)\cdot d^2 + 1}$$

K, K_1, K_2, K_3 sont des constantes, d = diamètre du réacteur, (CH_4), (O_2), (M) concentrations du méthane, de l'oxygène et concentration totale de toutes les molécules. Cette formule est équivalente à la formule générale donnée par NORRISH. Toutes les deux montrent que W = 0 pour un diamètre critique du réacteur. Ce schéma réactionnel donne une vitesse globale en accord avec les expériences, mais il ne faut pas oublier que certaines réactions élémentaires sont sujettes à des restrictions et qu'il existe d'autres schémas cinétiques différents qui conduisent à des expressions identiques pour la vitesse d'oxydation.

Dans ce qui précède, tous les auteurs supposent que l'on a affaire à une réaction isothermique en chaînes ramifiées dégénérées. D'après SEMENOV, si, au cours de l'oxydation, la vitesse dépasse une certaine valeur critique, la chaleur libérée par la réaction ne peut plus être absorbée par le milieu extérieur et l'on obtient l'inflammation. Dans ces conditions, d'après l'expression de la vitesse W, on trouve que la pression critique d'inflammation est égale à :

$$P = \frac{C^{te}}{(CH_4)^2\cdot (O_2)} \cdot \exp.\left(\frac{E}{RT}\right)$$

Pour une température donnée, le mélange qui s'enflamme le plus facilement est celui qui rend maximum l'expression : $(CH_4)^2\cdot(O_2)$, c'est-à-dire le mélange à 66 % de méthane. Or nous avons déjà vu (chapitre III, C, D, E) qu'à basse température (inférieure à 650° C), les mélanges qui s'enflamment le plus facilement contiennent un excès de méthane qui est d'autant plus grand que la température est basse et la pression élevée. Néanmoins, dans les expériences à des pressions voisines de la pression atmosphérique et dans des réacteurs de diamètre inférieur à 5 cm, même à 500° C, on n'atteint pas la concentration de 66 % (241). Dans ces conditions, le mélange qui s'enflamme le plus facilement a une concentration $\leqslant$ à 50 %. De plus, au-dessus de 650° C, les mélanges qui s'enflamment

les plus facilement contiennent un excès d'oxygène. Les mécanismes qui précèdent ne peuvent, dans ces conditions, rendre compte des faits expérimentaux. Pour expliquer ces derniers, nous avons été conduit à reprendre un mécanisme proposé initialement par SEMENOV (202 *a*) qui fait intervenir les radicaux CH_2: et les atomes d'oxygène (analogie avec l'inflammation des hydrures gazeux). Nous avons vu qu'au-dessus de 650° C, le méthane joue le rôle d'un inhibiteur vis-à-vis de sa propre combustion et il est vraisemblable que la formaldéhyde qui se forme à ces températures se comporte comme un mélange de CO et H_2 (165). Dans ces conditions, on a le schéma d'oxydation simplifié :

$$\begin{array}{lcl} CH_4 + O_2 & \rightarrow & CH_2O \rightarrow O\cdot \\ O\cdot + CH_4 & \rightarrow & H_2O + CH_2: \\ CH_2: + O_2 & \rightarrow & CH_2O + O\cdot \\ CH_2: + CH_4 & \rightarrow & \text{rupture} \\ O\cdot + \text{surface} & \rightarrow & — \end{array}$$

Pour des températures comprises entre 450° et 650° C, nous avons proposé un mécanisme hybride entre ce dernier et celui obtenu à plus basse température (voir chapitre III, C). Il permet de rendre compte qualitativement des faits expérimentaux.

Les différents mécanismes d'oxydation du méthane montrent que chacun est capable d'expliquer un certain nombre de faits ; mais, à l'heure actuelle, aucun n'est susceptible de rendre compte de la totalité des expériences disponibles. Notre ignorance, relativement au rôle joué par les parois des réacteurs, est, dans une certaine mesure, responsable des divergences obtenues au cours des expériences. Il serait indispensable, dans des études futures, de contrôler ces surfaces. Des résultats récents (108) laissent entrevoir que ce point est primordial. Pour élucider le mécanisme intime de l'oxydation des mélanges méthane-oxygène, un grand nombre d'expériences, bien reproductibles et dans des conditions très variées, sont encore nécessaires avant d'aboutir. La complexité de la réaction avec une molécule aussi simple que le méthane nous permet de prévoir les complications qui doivent surgir avec les hydrocarbures supérieurs par suite de leurs multiples liaisons.

2. Oxydation des hydrocarbures supérieurs.

Nous avons vu que l'oxydation lente des mélanges hexane-air dans l'intervalle de température 450°-520° C est une réaction d'oxydation en deux stades, le premier correspond à la réaction résiduelle de la zone d'oxydation à basse température et le deuxième est celui de l'oxydation lente de flamme normale. Cette seconde réaction est beaucoup plus importante que la première. Le mécanisme d'oxydation dans cette zone relève des schémas qui ont été proposés dans la théorie aldéhyde peroxydique. Il permet de rendre compte des faits observés, il est valable pour tous les carbures qui donnent des flammes froides. Néanmoins un tel mécanisme peut très bien ne pas apparaître avec des mélanges hydrocarbure-oxygène très riches en combustible ; dans ce cas, il ne subsiste que la réaction lente de flamme normale. L'étude de cette dernière montre que les produits intermédiaires les plus importants sont des aldéhydes. Les caractéristiques de la réaction d'oxydation lente sont analogues à celles du méthane. Par analogie avec le mécanisme d'oxydation du méthane, on est conduit à supposer que la cinétique de l'oxydation des hydrocarbures supérieurs à haute température fait intervenir des radicaux semblables. Dans le mécanisme proposé par LEWIS et VON ELBE, on suppose que l'attaque, dans le cas des paraffines, se fait sur les carbones secondaires. Le radical peroxyde n'est, dans ce cas, qu'un complexe transitoire qui se décompose. Les aldéhydes qui prennent naissance se dégradent par attaque de l'hydrogène mobile du groupe CHO et donnent le radical RCO qui se décompose en R et CO. Le schéma réactionnel est le suivant :

$$R' - CH_2 - CH_2 - R'' \rightarrow R' - \dot{C}H - CH_2 - R'' + H$$
$$R' - \dot{C}H - CH_2 - R'' + O_2 \rightarrow R' - CH(O\dot{O}) - CH_2R''$$
$$R' - CH(O\dot{O}) - CH_2R'' \rightarrow R'CHO + R''CH_2O\cdot$$
$$R''CH_2O\cdot \rightarrow R''. + CH_2O$$
$$RCH_2\cdot + O_2 \rightarrow RCH_2OO\cdot \begin{cases} \rightarrow \cdot OH + RCHO \\ \rightarrow H_2O + R\dot{C}O \rightarrow R\cdot + CO \end{cases}$$

$RCH_2\cdot$ est le radical R'., R''· ou celui qui dérive directement de la paraffine. La dégradation des aldéhydes se fait par les réactions :

$$RCHO + \cdot OH \rightarrow H_2O + R\dot{C}O \rightarrow R\cdot + CO$$

La formaldéhyde qui apparaît se dégrade par un mécanisme analogue à celui du méthane. Dans le mécanisme proposé par NORRISH (166), c'est le radical OH qui joue le rôle essentiel comme dans l'oxydation du méthane. Dans ce cas, on suppose que l'attaque de la molécule se fait sur les carbones primaires. Les aldéhydes supérieures se dégradent progressivement pour donner de la formaldéhyde, de l'oxyde de carbone et de l'eau. La formaldéhyde s'oxyde ultérieurement par son mécanisme propre qui est très voisin de celui du méthane. Dans ces conditions, le schéma réactionnel est le suivant :

$$\left.\begin{array}{l} RCH_2CH_3 + O_2 \rightarrow RCH_2CHO + H_2O \\ RCH_2CHO + O_2 \rightarrow RCH_2COOH + O\cdot \\ RCH_2CH_3 + O\cdot \rightarrow RCH_2CH_2\cdot + \cdot OH \end{array}\right\} \text{initiation et ramification dégénérée}$$

$$\left.\begin{array}{l} RCH_2CH_2\cdot + O_2 \rightarrow RCH_2CHO + \cdot OH \\ RCH_2CH_3 + \cdot OH \rightarrow RCH_2CH_2\cdot + H_2O \end{array}\right\} \text{propagation}$$

$$\left.\begin{array}{l} RCH_2CHO + \cdot OH \rightarrow RCH_2\cdot + CO + H_2O \\ RCH_2\cdot + O_2 \rightarrow RCHO + \cdot OH \end{array}\right\} \begin{array}{l}\text{chaîne couplée de l'aldéhyde} \\ \text{avec dégradation progressive}\end{array}$$

La rupture des chaînes se fait sur les parois ou en phase gazeuse par recombinaison des radicaux OH, RCH_2, etc...

Ces schémas réactionnels supposent que l'attaque de la molécule se fait en des points privilégiés. D'après ce que nous avons déjà vu, il est évident que cette façon de procéder ne correspond pas à la réalité, car la molécule, surtout à haute température, est attaquée sur chaque carbone proportionnellement aux différentes réactivités. De plus, la vitesse d'oxydation des hydrocarbures supérieurs, au-dessus de 400° C, est maximum pour le mélange équimoléculaire (162 *a*, 176). Les schémas qui précèdent doivent conduire à une expression de la vitesse qui fait intervenir le terme (RH). (O_2). Si l'on écrit la condition d'inflammation d'après SEMENOV, comme nous l'avons fait pour le méthane, le mélange qui s'enflamme le plus facilement est le mélange équimoléculaire. L'étude des diagrammes d'inflammation des mélanges pentane-oxygène (57, 59) montre effectivement que les mélanges riches s'enflamment plus facilement que les autres lorsque la température initiale est basse et la pression élevée. Dans l'intervalle 450°-700° C, pour des pressions inférieures à la pression atmosphérique, on constate que la concentration du mélange qui s'enflamme le plus facilement est voisine de 50 % vers 450° C ; mais, lorsque la température augmente, la concentration tend vers celle du mélange stœchiométrique. Il est vraisemblable, par analogie avec le méthane, qu'au-dessus de 700° C, ce sont les

mélanges qui contiennent un excès d'oxygène qui brûlent le plus facilement. On retrouve des faits expérimentaux analogues avec tous les hydrocarbures et les schémas réactionnels qui précèdent sont incapables de rendre compte de ces résultats. Il est possible de les expliquer par un mécanisme semblable à celui que nous avons proposé pour le méthane qui fait intervenir les atomes d'oxygène et des radicaux simples. Néanmoins il ne faut pas oublier que la pyrolyse, à très haute température, joue un rôle important, puisque tous les carbures se comportent de la même façon et que la structure n'a pratiquement plus d'influence. Nous avons vu dans le mécanisme d'oxydation du propane à 400° C que l'on ne peut pas négliger les réactions de pyrolyse, même à cette température ; il est évident qu'à 700° C elles sont prépondérantes. En effet l'énergie de dissociation d'une liaison C-H est comprise entre 80-100 *k* calories, tandis que celle de la liaison C-C n'est que de 66 *k* calories. Plus la température est élevée, plus les molécules seront dissociées par rupture des liaisons C-C et les radicaux simples obtenus sont identiques à ceux que l'on obtient avec le méthane à haute température. L'oxydation des différents hydrocarbures se fera donc par le même mécanisme que celle du méthane.

Dans le chapitre III, C, nous avons vu que tous les hydrocarbures donnent des flammes à long retard qui correspondent à l'inflammation inhibée des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène obtenus par oxydation lente des carbures. Nous avons donné le mécanisme général de cette oxydation particulière dans le chapitre en question.

V, C. Vue d'ensemble.

L'examen des différents mécanismes d'oxydation des hydrocarbures dans l'intervalle 250°-750° C montre que l'on a affaire à deux modes d'oxydation bien distincts ; entre 250-400° C, on a l'oxydation à basse température, elle correspond aux domaines des flammes froides et des flammes en deux stades ; au-dessus de 550° C, on a l'oxydation à haute température qui est en relation directe avec le domaine d'inflammation normale. Dans l'intervalle 400°-550° C, l'oxydation est complexe et fait intervenir à la fois les deux modes d'oxydation.

A basse température, la structure de la molécule initiale joue un rôle fondamental ; l'attaque de la molécule se fait sur les différentes liaisons C-H proportionnellement à leurs réactivités ; ces dernières varient avec la température initiale d'oxydation. Les composés intermédiaires primaires stables ou instables qui se forment sont responsables de la ramification des chaînes d'oxydation. Les auteurs font intervenir soit les hydroperoxydes ou les dialkylperoxydes (théorie peroxydique), soit les aldéhydes avec peroxydation de ces dernières (théorie aldéhyde-peroxydique) ; dans ce cas, la formation des peroxydes correspond à une réaction secondaire, la réaction principale se fait par l'intermédiaire des aldéhydes. Ces deux théories conduisent à deux mécanismes d'oxydation basés sur la dégradation de la molécule d'hydrocarbure par l'intermédiaire de radicaux qui possèdent une structure analogue à celle de la molécule du carbure initial. En particulier, le radical peroxyde RO_2^* joue un rôle fondamental à basse température ; mais, lorsque la température augmente, il devient instable et, aux hautes températures, il ne peut plus se former ; l'oxydation, dans ces conditions, est différente. Les théories peroxydique et aldéhyde-peroxydique permettent d'expliquer qualitativement les faits expérimentaux observés. La seconde, néanmoins, présente un avantage sur la première du fait qu'elle donne le mécanisme d'oxydation à haute température, si l'on élimine la réaction secondaire qui fait intervenir les peroxydes.

A haute et très haute température, la structure de la molécule d'hydrocarbure a une influence secondaire ; la dégradation de la molécule initiale se fait à la fois par rupture des liaisons C-H et C-C ; cette dernière devient prépondérante à très haute température. Dans ces conditions, les différents mécanismes d'oxydation font intervenir de petits radicaux (OH, CH_3, CH_2, etc...) ; tous les carbures se comportent de la même façon, c'est-à-dire que leur oxydation est analogue à celle du

méthane. On a affaire à une réaction d'oxydation du type en chaîne ramifiée dégénérée. De plus, avec tous les hydrocarbures, on observe à très haute température une réaction d'oxydation secondaire due à une oxydation inhibée des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène qui proviennent de l'oxydation lente des hydrocarbures ; ces derniers sont responsables de l'inhibition.

A l'heure actuelle, la multitude des schémas réactionnels qui ont été proposés pour l'oxydation des hydrocarbures fait bien ressortir que les mécanismes de leur oxydation sont très compliqués et que l'on est loin de les connaître avec certitude ; car, même pour le méthane, qui est le carbure le plus simple, son mécanisme n'est pas encore complètement connu. Pour établir un mécanisme d'oxydation, il est indispensable de mettre en évidence les différents intermédiaires instables ou stables qui apparaissent au cours de la réaction d'oxydation. Ce problème est un des plus compliqués de la chimie organique ; sa résolution implique l'utilisation, d'une part, des méthodes spectroscopiques et, d'autre part, des analyses chimiques. De toute façon, il y a intérêt dans les recherches à utiliser des molécules relativement simples ; car, même avec ces dernières, les mécanismes d'oxydation sont très complexes et les réactions élémentaires sont très difficiles à isoler.

Conclusions.

Après avoir examiné dans l'introduction, d'un point de vue très général, les phénomènes d'oxydation et d'inflammation des combustibles, on donne dans une première partie la description des méthodes et appareillages utilisés pour préparer l'hexane normal et pour déterminer les températures d'inflammation et les vitesses d'oxydation en phase gazeuse.

Dans la seconde partie qui est consacrée à l'étude des températures d'inflammation, on montre que, pour les mélanges hexane-air, les courbes critiques d'inflammation froide sont complexes (deux minimums et un maximum) pour les concentrations moyennes ; elles sont simples aux faibles et hautes concentrations. Sur les courbes d'inflammation normale, le retard critique passe par un maximum vers 520° C. A haute température (supérieure à 600° C), pour des concentrations voisines ou inférieures au mélange stœchiométrique, on a localisé un nouveau domaine d'inflammation dû à l'inflammation des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène ; il est caractérisé par des flammes à très long retard. L'étude du coefficient de température montre qu'il est susceptible de caractériser les combustibles du point de vue de la détonation (« cliquetis ») dans les moteurs.

L'étude systématique de l'influence de la nature, des dimensions et du vieillissement des réacteurs montre que les températures d'inflammation dépendent dans de larges proportions de ces facteurs ; l'allure des diagrammes est, en général, conservée ; mais les fluctuations des limites critiques dues à l'activité des parois sont très difficiles à éliminer et à contrôler ; on constate que la reproductibilité des mesures dépend du mode opératoire.

Pour tous les carbures, l'étude de l'inflammation normale au-dessus de 550° C montre que, pour une température donnée, ils ont une seule pression critique d'inflammation, car la péninsule d'inflammation correspond à une réaction secondaire due aux mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone. L'inflammation de ces derniers (flammes à long retard) est inhibée par des traces de carbures. Un schéma réactionnel général du mécanisme de la formation des flammes à long retard est proposé. Il est basé sur le mécanisme classique d'oxydation des mélanges $H_2 + O_2$, $CO + O_2$ ou $H_2 + CO + O_2$, auquel on adjoint des réactions de rupture en phase gazeuse, responsables de l'inhibition de l'oxydation par les hydrocarbures initiaux et intermédiaires ou par la formaldéhyde. Ce mécanisme permet d'expliquer tous les faits expérimentaux du domaine des flammes à long retard (limite critique, flamme multiple, oxydation en cascade). On montre la possibilité d'extension de ce mécanisme à d'autres substances très différentes des carbures.

L'étude particulière du mélange méthane-oxygène à 33 % au-dessus de 550° C montre que l'on a affaire à un nouveau type de flamme normale où le méthane joue le rôle d'un inhibiteur vis-à-vis de sa propre combustion. On donne un schéma réactionnel du méthane à très haute température (supérieure à 600° C) qui fait intervenir à la fois les radicaux OH, CH_3, CH_2, O et une réaction de rupture en phase gazeuse des radicaux CH_2 avec les molécules de méthane. La vitesse d'oxydation est calculée à partir de ce schéma, son étude permet d'expliquer les faits expérimentaux observés. En particulier, on montre que les mélanges pauvres s'enflamment plus facilement que les autres au-dessus de 600° C. L'étude de l'inflammation normale du mélange stœchiométrique méthane-oxygène et du mélange hexane-air à 2 % en présence de platine montre que ce dernier a une action inhibitrice vis-à-vis de l'inflammation normale et que le domaine des flammes à long retard est supprimé. L'oxydation lente de flamme normale du mélange hexane-air à 2 % avec le platine est une réaction en deux stades. Il en est de même dans le domaine des flammes froides de la réaction qui apparaît

après ces dernières. On montre que l'oxydation lente, dans ces conditions, dépend de la pureté de l'hexane utilisé.

Le solide d'inflammation (pression, température, concentration) a été construit dans le cas le plus général pour les hydrocarbures supérieurs (flammes froides, flammes en deux stades, flammes normales et flammes à long retard) en utilisant nos expériences et celles données dans la bibliographie.

Un examen d'ensemble des retards critiques des hydrocarbures et de leurs dérivés dans l'intervalle 250°-750° C montre que le retard critique (flamme froide, flamme en deux stades) décroît lorsque la température augmente ; pour les flammes normales, il passe toujours par un maximum avec les substances qui possèdent un domaine d'inflammation froide. Les variations du retard critique sont reliées à la formation des substances intermédiaires (aldéhydes, peroxydes, formaldéhyde).

On donne une classification générale des combustibles, basée sur l'allure des diagrammes d'inflammation obtenus avec des réacteurs non métalliques. Elle comprend trois groupes : dans le premier, le diagramme d'inflammation est analogue à celui de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone ; dans le deuxième, il est semblable à celui du méthane et de la formaldéhyde et, dans le troisième, le diagramme est identique à celui des hydrocarbures supérieurs.

Dans la troisième partie de notre travail, on expose les résultats obtenus au cours de l'étude cinétique de la combustion des mélanges hexane-air. On montre que les retards des flammes froides des mélanges à 2 ; 3 et 4,6 % sont donnés par la relation :

$$\tau \cdot p_{O_2} \sqrt{p_c} \cdot \exp\left(-\frac{32\,500}{T}\right) = 6.10^{-24}$$

τ = retard ; p_{O_2}, p_c : pression partielle d'oxygène et de combustible en cm Hg.

T = température absolue.

On trouve que l'ordre apparent moyen de la réaction est $n = 1{,}6$ et l'énergie d'activation apparente moyenne, E = 65 000 calories. Les coefficients apparents de température calculés et mesurés sont respectivement de 8 800 et 7 700. L'étude comparative des retards obtenus avec les mélanges hydrocarbure-air et hydrocarbure-oxygène montre des divergences importantes. On a localisé à l'intérieur du domaine d'inflammation froide un domaine de flammes froides périodiques ; les retards de ces dernières ont été mesurés. Le mécanisme de l'inflammation froide est examiné et l'on expose sommairement deux théories (cinétique et thermocinétique) qui permettent de prévoir l'existence des flammes périodiques, des flammes en deux stades et d'un coefficient de température négatif. La comparaison des résultats expérimentaux avec ceux obtenus par discussion des systèmes d'équations différentielles donnés par les deux théories montre que l'accord est uniquement qualitatif et partiel.

L'étude des vitesses d'oxydation au-dessous de la limite critique inférieure des flammes froides montre que l'on a affaire à une superposition de deux réactions qui interfèrent. Le calcul du facteur de ramification à partir des enregistrements ou à partir des vitesses d'oxydation montre qu'il n'est pas possible de déterminer les constantes qui interviennent dans ce facteur, car l'ordre apparent et l'énergie d'activation apparente de la réaction varient d'une façon continue. Les vitesses d'oxydation à l'intérieur du domaine des flammes froides sont des courbes très complexes par suite de l'existence du domaine des flammes froides multiples.

L'étude des vitesses d'oxydation au-dessus de 450° C des mélanges hexane-air à 2 ; 3 et 4,6 %, en fonction de la pression et de la température initiales, montre que la réaction d'oxydation lente entre les domaines des flammes froides et des flammes normales comprend deux régions. Pour des températures inférieures à une température qui se localise entre 520°-540° C, l'oxydation est caractérisée par un processus en deux stades (réaction associée aux flammes froides et réaction d'oxydation lente de flamme normale) ; au-dessus de cette température, on a un processus en un seul stade (réaction lente de flamme normale). On montre que le premier processus est en corrélation avec le maximum

du retard critique sur la courbe d'inflammation normale et que le second correspond à une réaction en chaîne ramifiée dégénérée. La vitesse de cette dernière est calculée ainsi que la vitesse maximum en utilisant la théorie des réactions en chaîne. L'étude systématique des vitesses maximums d'oxydation permet de déterminer l'ordre apparent et l'énergie d'activation apparente de la réaction. On constate que ces facteurs varient d'une façon continue dans la zone d'oxydation où le processus est en deux stades ; ils sont pratiquement constants pour l'oxydation en un seul stade. On donne dans ce cas les valeurs moyennes pour les trois mélanges étudiés et l'on calcule les coefficients de température. On compare ces derniers à ceux qui sont mesurés directement à partir des diagrammes d'inflammation ; on constate qu'ils diffèrent au maximum de 20 %.

L'étude des retards des flammes normales en fonction de la pression, de la température et de la concentration donne, pour le retard τ à l'inflammation, la relation :

$$\tau \cdot \sqrt{p_c \cdot p_{O_2}} \cdot p^{(n-1)} \cdot \exp.\left(-\frac{E}{RT}\right) = C^{te}$$

p_c, p_{O_2} sont les pressions partielles de combustible et d'oxygène ; $p = p_c + p_{O_2}$; T = température absolue. Les constantes n et E sont données pour les différents mélanges.

La comparaison des valeurs de n et E obtenues à partir des vitesses d'oxydation et au cours de l'étude des retards montre que ces valeurs sont différentes. On constate que la théorie des réactions en chaîne isothermique ne peut à elle seule rendre compte des faits observés ; car, au voisinage de la courbe critique d'inflammation, les effets thermiques ne peuvent pas être négligés. Ce point particulier a été mis en évidence par l'étude de l'influence des gaz inertes (He, A, N_2, CO_2) sur les températures d'inflammation des mélanges hexane normal-oxygène et butane normal-oxygène. En faisant intervenir à la fois la théorie des réactions en chaîne isothermique et la théorie thermique, on explique d'une façon rationnelle les faits expérimentaux observés. L'inflammation normale est donc une réaction en chaîne thermique.

L'étude des courbes isochrones des mélanges hexane-air à 6 % et butane-oxygène à 25 % montre que les courbes expérimentales sont très différentes de celles que donne la théorie des chaînes isothermiques. Cette dernière est incapable de prévoir l'existence d'un maximum du retard critique des flammes normales et elle n'est susceptible d'être appliquée que dans une partie très restreinte des domaines d'inflammation normale des hydrocarbures.

Dans la quatrième partie, on examine les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures en phase gazeuse dans l'intervalle de température 250°-750° C ; dans ce dernier, la plupart des hydrocarbures présentent deux modes d'oxydation bien distincts, l'un est l'oxydation à basse température (inférieure à 400° C) et l'autre, l'oxydation à haute température. Dans le mécanisme à basse température, la structure de la molécule joue un rôle capital. On montre que la molécule d'hydrocarbure est attaquée par l'oxygène sur ses différents carbones proportionnellement à leurs réactivités. Le mécanisme de la formation des produits primaires d'oxydation est donné en utilisant la théorie des peroxydes et la théorie des aldéhydes-peroxydes. La première fait intervenir le radical peroxyde ou l'hydroperoxyde comme agents de ramification, tandis que, dans la seconde, les aldéhydes sont responsables de la ramification des chaînes ; les peroxydes, dans ce cas, ne jouent qu'un rôle secondaire. A partir de ces théories, on a exposé les mécanismes de dégradation des hydrocarbures par l'intermédiaire de radicaux libres ; les schémas réactionnels sont très complexes.

Le mécanisme d'oxydation à haute température (supérieure à 450° C) est plus simple avec les carbures qui ne possèdent pas de domaine d'oxydation à basse température. C'est pour cette raison que l'on a étudié en premier le mécanisme d'oxydation du méthane. Dans ce dernier, on fait intervenir la formaldéhyde comme agent de ramification. Deux schémas réactionnels sont donnés ; ils

sont basés sur des réactions différentes de propagation de la chaîne d'oxydation. Ces schémas permettent de déterminer des vitesses d'oxydation équivalentes, mais elles ne traduisent correctement les faits expérimentaux qu'au-dessous de 600° C. Au-dessus de cette dernière, on propose un nouveau schéma réactionnel qui fait intervenir les radicaux CH_2 et les atomes d'oxygène. La vitesse définie dans ces conditions est en accord qualitatif avec les expériences.

L'oxydation lente des hydrocarbures supérieurs dans l'intervalle 400°-520° C est en général un processus en deux stades qui relève à la fois des mécanismes à basse et haute température. L'étude de l'oxydation lente en un seul stade montre que la réaction possède les mêmes caractéristiques que celle du méthane ; le mécanisme d'oxydation fait intervenir le radical OH et des radicaux qui possèdent la même structure que la molécule initiale. La dégradation de cette dernière se fait par l'intermédiaire des aldéhydes supérieures qui elles-mêmes se dégradent progressivement. On donne deux schémas réactionnels. On montre qu'à haute température (supérieure à 600° C), ces derniers ne peuvent plus rendre compte des faits observés, car la rupture des liaisons C-C devient prépondérante, ce qui conduit à un mécanisme d'oxydation identique à celui du méthane à très haute température, qui ne fait intervenir que des radicaux simples.

On donne une vue d'ensemble des mécanismes d'oxydation qui fait ressortir les différences essentielles des processus d'oxydation à basse, moyenne et haute température.

Dans notre travail sur l'oxydation et l'inflammation des hydrocarbures en phase gazeuse dans l'intervalle de température 250°-750° C, sous des pressions inférieures à la pression atmosphérique, nous avons essayé d'appliquer la théorie des réactions en chaîne isothermique de manière à mettre en évidence aussi nettement que possible les caractéristiques des divers types d'oxydation. Cette théorie permet de déterminer les vitesses initiales d'oxydation lorsque le milieu en réaction n'est pas trop perturbé par les réactions. Si cette condition n'est plus réalisée, la théorie ne peut plus être appliquée. Or, au cours de l'étude des phénomènes d'oxydation et d'inflammation, on a constaté que les processus sont très complexes et produisent des modifications très importantes ; de plus, les effets thermiques qui apparaissent au cours des réactions ne peuvent être négligés. Dans ces conditions, la théorie des chaînes est fréquemment en défaut. Néanmoins, grâce à son application, on a pu donner une vue d'ensemble générale de l'oxydation des hydrocarbures en phase gazeuse dans l'intervalle de température 250°-750° C.

BIBLIOGRAPHIE

1. Abbott (J. R.), Miller (S. A.). *Nature* (1951), **168**, 474-5.
2. Aivazov (B. V.), Neumann (M. B.). *Act. physicoch. U. R. S. S.* (1936), **4**, 575-606 ; a 578 ; b 591.
3. Aivazov (B. V.), Neumann (M. B.), Chanova (I. I.). *Act. physicoch. U. R. S. S.* (1938), **9**, 767-94 ; a 772.
4. Aivazov (B. V.), Neumann (M. B.). *Z. Physik. chem.* (1936), **B 33**, 349.
5. Aivazov (B. V.), Keier, Neumann (M. B.). *Act. physicoch. U. R. S. S.* (1941), **14**, 201.
6. Akoulov (N. S.). Théorie des processus en chaîne. *Moscou* (1951) ; a 259.
7. Akoulov (N. S.). *D. A. N., U. R. S. S.* (1943), **39**, n° 5, n° 6.
8. Andreev (E. A.), Neumann (M. B.). *J. Fiz. Khim. U. R. S. S.* (1933), **4**, 33.
9. Appin (A.), Chariton (J.), Todes (O. M.). *Act. physicoch. U. R. S. S.* (1936), **5**, 655.
10. Ashmore (P. G.), Norrish (R. G. W.). *Nature* (1951), **167**, 390-2.
11. Avramenko (V. A.), Neumann (M. B.). *Act. physicoch. U. R. S. S.* (1939), **10** 601.
12. Axford (D. W. E.) Norrish (R. G. W.). *Proc. Roy. Soc.* (1948), **A 192**, 518.
13. Bach (A.). *J. Soc. phys. chim. russe* (1897), **29**, 373.
14. Bailey (H. C.), Norrish (R. G. W.). *Proc. Roy. Soc.* (1952), **A 212**, 311-30.
15. Baldwin (R. R.). *Fuel* (1952), **31**, 312-20.
16. Baldwin (R. R.), Corney (N. S.), Precious (R. M.). *Nature* (1952), **169**, 201-2 ; *Fifth symp. int. on combust.*, New-York (1955), 502-10.
17. Bardwell (J.), Hinshelwood (C. N.). *Proc. Roy. Soc.* (1951), **A 205**, 375-90.
18. Baruch (M.), Crandall (H.), Payne (J.), Thomas (J.). *Ind. Eng. Chem.* (1951), **43**, 2764-6.

19. Baruch (M.), Neu (J.), Payne (J.), Thomas (J.). *Ind. Eng. Chem.* (1951), **43**, 2766-9.
20. Bell (E. R.), Raley (J. H.), Rust (F. F.), Seubold (F. H.), Vaughan (W. E.). *Farad. Soc. Discussions* (1951), n° 10, 242-9.
21. Blanquet (P.). *J. de Chim. phys.* (1955), **52**, 826.
22. Bodenstein (M.). *Z. physik. chem.* (1913), **85**, 329 ; *Z. elektrochem.* (1916), **22**, 53.
23. Bodenstein (M.), Dux (W.). *Z. physik. chem.* (1913), **85**, 300.
24. Boerlage (G.), Broeze (J.). *Chem. Rev.* (1938), **22**, 61.
25. Bone (W. A.), Gardner (J. B.). *Proc. Roy. Soc.* (1936), **A 154**, 297.
26. Bone (W. A.), Allum (R. E.). *Proc. Roy. Soc.* (1932), **A 134**, 578.
27. Boord (C. E.). *Third symp. on comb. flame and explosion phenomena*, Baltimore (1949), 416-24.
28. Boord (C. E.), Greenlee (K. W.), Derfer (J. M.). *Joint symp. of combust. chemistry of the divis. petrol. chem. am. chem. soc.*, Cleveland (1951), 171-91.
29. Breton (J.). *Ann. office nat. comb. liqu.* (1936), **11**, 487.
30. Brunner, Rideal (E. K.). *J. Chem. Soc.* (1928) **181**, 1162, 2824.
31. Buckler (E. J.), Norrish (R. G. W.). *Proc. Roy. Soc.* (1938), **A 167**, 292, 318.
32. Burgoyne (J. H.), Tang (T. L.), Newitt (D. M.). *Proc. Roy. Soc.* (1940), **A 174**, 379.
33. Burgoyne (J. H.) et collaborateurs. *Proc. Roy. Soc.* (1940), **A 174**, 394 ; *ibid.* (1940), **A 175**, 538.
34. Burgoyne (J. H.), Silk (J. A.). *J. Chem. Soc.* (1951), 572-84.
35. Bursian, Sorokin. *Z. physik. chem.* (1931), **12 B**, 247.
36. Callendar (H. L.), King (R.), Moss (H.), Mardles (E. W.). *Engineering* (1927), **123**, 147, 187, 210.
37. Chamberlain (G. H. N.), Walsh (A. D.). *Rev. Inst. Franç. Pétrole* (1949), **4**, 301 ; *Third symp. Comb. flame and explosion phenomena*, Baltimore (1949), 368-82.
38. Chambré (P. L.). *J. Chem. physics* (1952), **20**, 1795-7.
39. Chariton (J.), Walta. *Z. phys.* (1926), **39**, 547.
40. Chilov (N. A.). *Z. phys. chem.* (1903), **42**, 641-89.
41. Chilov (N. A.). Sur le couplage des réactions d'oxydation. *Moscou* (1905).
42. Christiansen (J. A.), Kramers. *Z. phys. chem.* (1923), **104**, 451 ; *J. phys. chem.* (1924), **28**, 145.
43. Chtern (V.), Tcherniak (N.), Antonovsky (V.), Rievzin (A.). *J. Fiz. Khim.* (1954), **28**, 240.
44. Coward (H. F.), Dixon (H. B.). *J. Chem. Soc.* (1934), 1382.
45. Cullis (C. F.), Smith (L. S. A.). *Trans. Farad. Soc.* (1950), **46**, 42-55.
46. Cullis (C. F.), Hinshelwood (C. N.). *Farad. Soc. Discussions* (1947), 117.
47. Cullis (C. F.), Mulcahy (M. F. R.). *Rev. Inst. Franç. Pétrole* (1949), **4**, 283.
48. Cullis (C. F.). *Trans. Farad. Soc.* (1949), **45**, 709-14.
49. Cullis (C. F.). *Thèse*, Oxford (1947).
50. Dainton (F. S.). *Trans. Farad. Soc.* (1942), **38**, 227-38.
51. Dalton (R. H.). *Proc. Roy. Soc.* (1930), **128**, 263.
52. Day (R. A.), Pease (R. N.). *J. A. C. S.* (1940), **62**, 2234.
53. Dixon (H. B.). *J. Chem. Soc.* (1899), **75**, 600 ; *Rec. trav. chim.* (1925), **46**, 305.
54. Dixon (H. B.). *Trans. Farad. Soc.* (1926), **22**, 271.
55. Dixon (H. B.). *Trans. Farad. Soc.* (1926), **22**, 267-72.
56. Downs (D.), Walsh (A. D.), Wheeler (R. W.). *Philosoph. Trans. Roy. Soc.* (1951), **A 243**, n° 870, 463-524.
57. Dugleux (P.), Fréling (E.). *Fifth symp. int. on combust.*, New-York (1955), 491-5.
58. Dugleux (P.). *Thèse*, Paris (1950), 28 ; *Rev. Inst. Franç. Pétrole* (1950), **5**, 244.
59. Dugleux (P.), Fréling (E.). *C. R.* (1954), **238**, 349-50.
60. Dumanois (P.), Mondain-Monval (P.), Quanquin. *C. R.* (1929), **189**, 761 ; a, *ibid.* (1932), **192**, 1158.
61. Egerton (A.), Pidgeon (L. M.). *J. Chem. Soc.* (1932), **3**, 676.
62. Egerton (A.), Pidgeon (L. M.). *Proc. Roy. Soc.* (1933), **A 142**, 26.
63. Egerton (A.), Young (G. H. S.). *Trans. Farad. Soc.* (1948), **44**, 755-64.
64. Egerton (A.), Smith (F.), Ubbelohde (A. R.). *Philosoph. Trans. Roy. Soc.* (1935), **234**, 433.
65. Emeléus (H. J.). *J. Chem. Soc.* (1926), 2948 ; *ibid.* (1929), 1733 ; *ibid.* (1935), 1182.
66. Engler. *Ber.* (1897), **30**, 660.
67. Enikolopian (N. S.), Nalbandjan (A. B.). *D. A. N., U. R. S. S.* (1952), **85**, 1309-12.
68. Erlenmeyer, Wanklyn. *J.* (1863), 521 ; *A.* 135, 137.
69. Ermakova (K. I.), Ermolova (A. P.), Neumann (M. B.). *Act. physicoch. U. R. S. S.* (1939), **11**, 679-700.
70. Estradère (S.). *C. R.* (1937), **46**, 204.
71. Farkas (L.). *Z. elektrochem.* (1931), **37**, 670.
72. Fichter (F.), Bürgin. *Hel. chim. Acta* (1931), **14**, 90.
73. Foord (S. G.). *Jour. sci. inst.* (1934), **11**, 126.
74. Foord (S. G.), Norrish (R. G. W.). *Proc. Roy. Soc.* (1936), **A 157**, 503.
75. Fort (R.), Hinshelwood (C. N.). *Proc. Roy. Soc.* (1930), **A 129**, 284.
76. Frank-Kamenetzky (D. A.). *Act. physicoch. U. R. S. S.* (1939), **10**, 365 ; *ibid.* (1940), **13**, 740 ; *D. A. N., U. R. S. S.* (1938), **18**, 413.
77. Frank-Kamenetzky (D. A.). *J. Fiz. Khim. U. R. S. S.* (1940), **14**, 30-5.
78. Frank-Kamenetzky (D. A.), Salnikov (I. E.). *J. Fiz. Khim. U. R. S. S.* (1943), **17**, 79-86.
79. Fréling (E.), Dugleux (P.). *C. R.* (1948), **226**, 1985-6 ; *Rev. Inst. Franç. Pétrole* (1949), **4**, 459-67.
80. Fréling (E.), Dugleux (P.). *Rev. Inst. Franç. Pétrole* (1950), **5**, 3-8.

81. Fréling (E.), Laffitte (P.). *C. R.* (1939), **208**, 1905-6 ; *Trans. Farad. Soc.* (1946), **42**, 328.
82. Fréling (E.). *Rev. Inst. Franç. Pétrole* (1949), **4**, 454-8.
83. Fréling (E.), Dugleux (P.). *Rev. Inst. Franç. Pétrole* (1952), **7**, 103-5.
84. Frost (A. A.), Alyea (H.). *J. A. C. S.* (1933), **55**, 3227.
85. Frost (A. V.), Chafigoulin (A. G.). *Nouvelles Universités d'État de Moscou* (1949), nº 9.
86. Garner (W. E.), Ham. *Proc. Roy. Soc.* (1939), **A 170**, 80.
87. Gerwart (I. G.), Frank-Kamenetzky (D. A.). *Izv. A. N., U. R. S. S., cl. sci. chim.* (1942), nº 4, 210.
88. Gill (F.), Mardles (E. W.), Tett (M. C.). *Trans. Farad. Soc.* (1928), **24**, 574.
89. Gorin (E.). *Act. physicoch. U. R. S. S.* (1938), **9**, 681.
90. Gray (P.), Lee (J. C.). *Trans. Farad. Soc.* (1954), **50**, 719-28.
91. Gray (P.), Yoffe (A. D.). *Proc. Roy. Soc.* (1949), **A 200**, 114-24 ; *J. Chem. Soc.* (1950), 3180-5.
92. Hadman (G.), Thompson (H. W.), Hinshelwood (C. N.). *Proc. Roy. Soc.* (1932), **A 138**, 635.
93. Harris (E. J.), Egerton (A.). *Proc. Roy. Soc.* (1938), **A 168**, 1.
94. Harris (E. J.). *Proc. Roy. Soc.* (1939), **A 173**, 126.
95. Harris (E. J.). *Proc. Roy. Soc.* (1940), **A 175**, 254.
96. Harris (E. J.), Egerton (A.). *Chem. Rev.* (1937), **21**, 287.
97. Hass, Mcbee, Weber. *Ind. Eng. Chem.* (1936), **28**, 333.
98. Hinshelwood (C. N.) et collaborateurs. *Proc. Roy. Soc.* (1928), **A 118**, 170 ; *ibid.*, **A 119**, 591 ; *ibid.*, **A 122**, 610 ; *Trans. Farad. Soc.* (1928), **24**, 559.
99. Hinshelwood (C. N.). The kinetics of chemical change. *Oxford* (1940).
100. Hinshelwood (C. N.), Thompson (H. W.). *Proc. Roy. Soc.* (1929), **A 122**, 610.
101. Hinshelwood (C. N.), Grant (G. H.). *Proc. Roy. Soc.* (1933), **A 141**, 29.
102. Hinshelwood (C. N.), Moelwyn-Hughes (E. A.). *Proc. Roy. Soc.* (1932), **A 138**, 311.
103. Hinshelwood (C. N.) et collaborateurs. *Farad. Soc. Discussions* (1947), **2**, 111-32 ; *Proc. Roy. Soc.* (1951), **A 205**, 375-90 ; *J. Chem. Soc.* (1952), 733-8.
104. Hinshelwood (C. N.), Moelwyn-Hughes (E. A.), Rolfe (A. C.). *Proc. Roy. Soc.* (1933) **A 139**, 521.
105. Hinshelwood (C. N.), Garstang (W. L.). *Proc. Roy. Soc.* (1931), **A 130**, 640.
106. Hinshelwood (C. N.). *Farad. Soc. Discussions* (1951), 266-8.
107. Hirschfelder (J. O.), Curtiss (C. F.), Bird (R. B.). Molecular theory of gases and liquids. *New-York* (1954), 441-668.
108. Hoare (D. E.), Walsh (A. D.). *Fifth symp. int. on combustion, New-York* (1955), 467-83.
109. Hoare (D. E.), Walsh (A. D.). *Nature* (1952), **170**, 838-9.
110. Hsieh (M. S.), Townend (D. T. A.). *J. Chem. Soc.* (1939), 332, 337, 341.
111. Ipatief (W.). *Ber.* (1913), **46**, 3589.
112. Jakovlev (B. I.), Schantarovitch, *Act. physicoch. U. R. S. S.* (1937), **6**, 71.
113. James (H.), Laffitte (P.). *C. R.* (1953), **236**, 811.
114. Jantovsky (S. A.), Kravetz (B. A.), Sokolik (S. A.). *Act. physicoch. U. R. S. S.* (1939), **11**, 721-50.
115. Jost (W.). « Explosions und Verbrennungsvorgänge in Gasen ». *Berlin* (1939) ; « Explosion and combustion process in gases ». *New-York* (1946) ; a, 478-89.
116. Jost (W.). *Third symp. on combust. and flame and explosion phenomena*, Baltimore (1949), 424.
117. Kane (G. P.). *Proc. Roy. Soc.* (1938), **A 167**, 62.
118. Kane (G. P.), Chamberlain (E. A. C.), Townend (D. T. A.). *J. Chem. Soc.* (1937), 436-43.
119. Kassel (L. S.). « The kinetics of homogeneous reactions ». *New-York* (1932).
120. Kluge. *A.* **282**, 227.
121. Knox (J. H.), Norrish (R. G. W.). *Trans. Farad. Soc.* (1954), **50**, 928-33.
122. Kowalsky (A.). *Z. phys. chem.* (1929), **4 B**, 288.
123. Kowalsky (A.). *Phys. Z. d. Sowjetunion* (1932), **1**, 595 ; *ibid.* (1933), **4**, 723.
124. Kowalsky (A.), Sadownikov (P.), Tchirkoff (N.). *Phys. Z. d. Sowjetunion* (1932), **1**, 451.
125. Kowalsky (A.), Sadownikov (P.). *Phys. Z. d. Sowjetunion* (1932), **1**, 567.
126. Laffitte (P.), Fréling (E.). 8e *Conseil de chimie Solvay*, Bruxelles (1950), 119-50.
127. Lebel, Wassermann. *J.* (1885), 1211.
128. Letort (M.). *C. R.* (1933), **197**, 1042.
129. Levedahl (W. J.), Howard (F. L.). *J. Research nat. bur. standards* (1951), **46**, 301-09.
130. Levedahl (W. J.), Broida (H. P.). *Analyt. chem.* (1952),, **24**, 1776.
131. Levy (A.). *Fuel* (1953), **32**, 263-4.
132. Levy (A.), *Fifth symp. int. on Combustion, New-York* (1955), 495-502.
133. Lewis (B.), von Elbe (G.). « Combustion, flames and explosions of gases ». *Cambridge* (1938) ; *New-York* (1951) ; a, 44, 85 ; b, 94 ; c, 94-116 ; d, 175-6 ; e, 176.
134. Luther (R.), Chilov (N. A.). *Z. phys. chem.* (1903), **46**, 777-817.
135. Mac Cormac (M.), Townend (D. T. A.). *J. chem. Soc.* (1938), 238.
136. Mac Cormac (M.), Townend (D. T. A.). *J. Chem. Soc.* (1940), 143, 151.
137. Malherbe (F. E.), Walsh (A. D.). *Trans. Farad. Soc.* (1950), **46**, 824-35 ; a, 835-48.
138. Mallard (E.), Le Chatelier (H.). *C. R.* (1880), **91**, 825 ; *J. de Phys.* (1882), **1**, 173 ; *Ann. des Mines* (1883), **4**, 274.
139. Maman (A.). *Public. scientifique et technique Ministère de l'Air*, Paris (1935), nº 66.

140. Mardles (E.). *J. Chem. Soc.* (1928), 226.
141. Mc Dowell, Thomas. *J. Chem. Soc.* (1949), 2208.
142. Medvedev (S. S.). *Act. physicoch. U. R. S. S.* (1938), **9**, 395.
143. Melville (H. W.), Ludlam (E. B.). *Proc. Roy. Soc.* (1931), **A 132**, 108 ; *ibid.* (1932), **A 135**, 315.
144. Meyer (V.) et collaborateurs. *Pogg. Ann.* (1891), **269**, 85 ; *Ber. Deut. Chem. Gesel.* (1892), **25**, 622 ; *ibid.* (1893), **26**, 429, 2421.
145. Michael. *Am. chem. Jour.* (1901), **25**, 421 ; *Ber.* (1901), **34**, 4036.
146. Mondain-Monval (P.), Quanquin. *C. R.* (1929), **190**, 1194 ; *ibid.* (1930), **191**, 299.
147. Moureu (C.), Dufraisse (C.), Chaux (R.). *C. R.* (1927), **184**, 413.
148. Mulcahy (M. F. R.). *Trans. Farad. Soc.* (1949), **48**, 575.
149. Mulcahy (M. F. R.). *Farad. Soc. Discussions* (1947), **2**, 128.
150. Myerson (A. L.), Taylor (F. R.). *J. A. C. S.* (1953), **75**, 4348-50.
151. Nalbandjan (A. B.). *J. Fiz. Khim. U. R. S. S.* (1945), **19**, 201-19.
152. Neumann (M. B.) et collaborateurs. *Act. physicoch. U. R. S. S.* (1939), **10**, 273-96 ; *ibid.* **11**, 679-700 ; *ibid.* (1941), **14**, 201.
153. Neumann (M. B.) et collaborateurs. *Nature* (1935), **135**, 655 ; *Z. phys. chem.* (1936), **33 B**, 349-67 ; *Act. physicoch. U. R. S. S.* (1936), **4**, 575 ; *ibid.* (1937), **6**, 279 ; *ibid.* (1938), **9**, 767-94, 861-84.
154. Neumann (M. B.). *Act. physicoch. U. R. S. S.* (1938), **9**, 527-80.
155. Neumann (M. B.), Estrovitch (V.). *Nature* (1934), **133**, 105.
156. Neumann (M. B.), Serbinoff (A. I.). *Phys. Z. d. Sowjetunion* (1932), **1**, 536 ; a, *J. Fiz. Khim. U. R. S. S.* (1933), **4**, 41-9.
157. Neumann (M. B.), Andrejew (E. A.). *Z. phys. chem. U. R. S. S.* (1933), **4**, 33.
158. Neumann (M. B.), Belov (A.). *D. A. N., U. R. S. S.* (1938), **18**, 333.
159. Neumann (M. B.), Tutakin (P.). *D. A. N., U. R. S. S.* (1937), **46**, 205, 278.
160. Neumann (M. B.), Aivazov (B. V.). *Act. physicoch. U. R. S. S.* (1937), **6**, 279-88.
161. Neumann (M. B.), Egorov (L. N.). *Phys. Z. d. Sowjetunion* (1932), **1**, 700.
162. Newitt (D. M.), Thornes (L. S.). *J. Chem. Soc.* (1937), 1656-76 ; a, 1669-76.
163. Norrish (R. G. W.), Griffiths (J. G. A.). *Proc. Roy. Soc.* (1933), **A 139**, 147.
164. Norrish (R. G. W.), Foord (S. G.). *Proc. Roy. Soc.* (1936), **A 157**, 503.
165. Norrish (R. G. W.). *Rev. Inst. Franç. Pétrole* (1949), **4**, 288-300.
166. Norrish (R. G. W.). *Farad. Soc. Discussions* (1951), **10**, 269-78.
167. Ouellet (L.), Léger (E.), Ouellet (C.). *J. Chem. phys.* (1950), **18**, 383-90.
168. Ouellet (L.), Ouellet (C.). *Canadian J. Chem.* (1951), **29**, 76-88.
169. Pease (R. N.), Chesebro. *Proc. Wash. Acad.* (1928), **14**, 472.
170. Pease (R. N.). *J. A. C. S.* (1929), **51**, 1839.
171. Pease (R. N.). *J. A. C. S.* (1938), **60**, 2244.
172. Pease (R. N.). *Chem. Rev.* (1937), **21**, 279.
173. Pease (R. N.), Munro (N. P.). *J. A. C. S.* (1934), **56**, 2034.
174. Perkins (W. H.). *J. Chem. Soc.* (1882), **41**, 363.
175. Peschard (M.). *C. R.* (1938), **206**, 485.
176. Pidgeon (L. M.), Egerton (A.). *J. Chem. Soc.* (1932), 661.
177. Poliak (S.), Chtern (V. I.). *J. Fiz. Khim. U. R. S. S.* (1953), **27**, 341.
178. Pope (J. C.), Dykstra (F. J.), Edgar (G.). *J. A. C. S.* (1929), **51**, 1875, 2203, 2213.
179. Prettre (M.). Dumanois (P.), Laffitte (P.). *C. R.* (1930), **191**, 329, 414.
180. Prettre (M.). *Ann. Office Nat. Comb. liquid.* (1931), **6**, 7, 269, 533 ; *ibid.* (1932), **7**, 699 ; *ibid.* (1936), **11**, 669-718 ; *Bull. Soc. Chim. France* (1932), **51**, 1132.
181. Prettre (M.). *Thèse*, Paris (1931).
182. Prettre (M.). *Ann. Office Nat. Comb. Liquid.* (1936), **11**, 669-718.
183. Rassweiler (G. M.), Withrow (L). *Ind. Eng. Chem.* (1932), **24**, 528 ; *J. Applied Phys.* (1938), **9**, 362.
184. Rice (O. K.) et collaborateurs. *J. A. C. S.* (1935), **57**, 310, 1044, 2212 ; *J. Chem. physics* (1939), **7**, 700 ; *ibid.* (1940), **8**, 727.
185. Rice (F. O.), Rice (K. K.). « The aliphatic free radicals ». *Baltimore* (1935), 100.
186. Riche. *Ann. Chim. et phys.* (1860), **59**, 437.
187. Riepa (L. A.), Chtern (V. I.). *D. A. N., U. R. S. S.* (1953), **91**, 309-12.
188. Ritchie (A.), Ludlam (E. B.). *Proc. Roy. Soc.* (1932), **A 138**, 635.
189. Rögener (H.), Jost (W.). *Z. Elektrochem.* (1949), **47**, 262.
190. Rögener (H.). *Z. Elektrochem.* (1949), **53**, 389.
191. Rozlovsky (A. I.). *J. Fiz. Khim. U. R. S. S.* (1946), **20**, 33-50.
192. Sabatier, Senderens. *C. R.* (1902), **134**, 1127.
193. Sadovnikov (P.). *J. Fiz. Khim. U. R. S. S.* (1937), **9**, 575.
194. Sadovnikov (P.). *Phys. Z. d. Sowjetunion* (1933), **4**, 743.
195. Salnikov (I. E.). *D. A. N., U. R. S. S.* (1948), **60**, 405-8 ; *J. Fiz. Khim.* (1949), **23**, 258-72.
196. Schantarovitsch. *Act. physicoch., U. R. S. S.* (1935), **2**, 633 ; *ibid.* (1937), **6**, 65 ; *ibid.* (1937), **7**, 417.
197. Schorlemmer. *A.* **161**, 277.
198. Semenov (N. N.) et collaborateurs. *Z. phys.* (1927), **46**, 109 ; *ibid.* (1928), **48**, 571 ; *Z. phys. chem.* (1928), **1 B**, 192 ; *ibid.* (1929), **2 B**, 161.
199. Semenov (N. N.). « Chemical kinetics and chain reactions », *Oxford* (1935) ; a, 53, 84 ; b, 57 ; c, 294-306 ; d, 295 ; e, 308, 324.
200. Semenov (N. N.), Zagulin (A. B.), Kowalsky (A.), Kopp (D.). *Z. phys. chem.* (1930), **6 B**, 307.

201. SEMENOV (N. N.). *Phys. Z. d. Sowjetunion* (1933), **4**, 906.
202. SEMENOV (N. N.). *Act. physicoch. U. R. S. S.* (1938), **9**, 453-74; a, 470.
203. SEMENOV (N. N.). *D. A. N., U. R. S. S.* (1944), **43**, 342-48 ; *ibid.* **44**, 62-6, 241-45.
204. SEMENOV (N. N.). *Z. phys.* (1928), **48**, 571.
205. SEMENOV (N. N.). « Sur quelques problèmes de cinétique chimique et de la réactivité. » *Moscou* (1954), 93-102.
206. SIERGUEV (V.), CHTERN (V. I.). *D. A. N., U. R. S. S.* (1953), **91**, 1357.
207. SMALL (N. J.), UBBELOHDE (A. R.). *Jour. Appl. Chem.* (1953), **3**, 193-8.
208. SMITH (G. F.). *Ind. Eng. Chem.* (1927), **19**, 411.
209. SMITH (L. B.), BEATTIE (G. L.), KAY (W. C.) *J. A. C. S.* (1937), **59**, 1587.
210. SNOWDEN (F. F.), STYLE (D. W. G.), *Trans. Farad. Soc.* (1939), **35**, 426.
211. SOKOLIK (A. S.) et collaborateurs. *Act. physicoch. U. R. S. S.* (1938), **8**, 461 ; *ibid.* (1939), **11**, 721-50.
212. SOKOLIK (A. S.). *Act. physicoch. U. R. S. S.* (1939), **11**, 379-402.
213. SOKOLIK (A. S.), JANTOVSKY (S. A.). *J. Fiz. Khim. U. R. S. S.* (1946), **20**, 13-32.
214. SOKOLIK (A. S.), GEN (M. J.), JANTOVSKY (S. A.). *J. Fiz. Khim. U. R. S. S.* (1947), **21**, 1263.
215. SOKOLIK (A. S.), JANTOVSKY (S. A.). *Act. physicoch. U. R. S. S.* (1944), **19**, 329.
216. SOKOLIK (A. S.). *Act. physicoch. U. R. S. S.* (1938), **9**, 593-620.
217. SPENCE (K.), TOWNEND (D. T. A.). Cinétique et méc. des réactions d'inflam. et de combust. en phase gazeuse. *C. N. R. S.*, Paris (1948), 113 ; *Rev. Inst. Franç. Pétrole* (1949), **4**, 389-404.
218. SPENCE (R.). *J. A. C. S.* (1930), **52**, 686.
219. SPENCE (R.), *J. Chem. Soc.* (1936), 649.
220. STERN (V.), KRAVETZ (B. A.), SOKOLIK (A. S.). *D. A. N., U. R. S. S.* (1938), **21**, 40-1.
221. STERN (V.), KRAVETZ (B. A.), SOKOLIK (A. S.). *Act. physicoch. U. R. S. S.* (1938), **8**, 461-80.
222. STERN (V.), KRAVETZ (B. A.), SOKOLIK (A. S.). *Act. physicoch. U. R. S. S.* (1938), **9**, 141-62.
223. STEVENSON (D. P.), HIPPLE (J. A.). *J. A. C. S.* (1942), **64**, 2766.
224. STORCH (H. H.). *J. A. C. S.* (1935), **57**, 685.
225. TAYLOR (A. H.), RIBLETT (W. E.). *J. Phys. Chem.* (1931), **35**, 2667-75.
226. TCHERNIAK (N.), CHTERN (V.). *D. A. N., U. R. S. S.* (1951), **78**, 91-4.
227. THOMAS (J. R.), CRANDALL (H. W.). *Ind. Eng. Chem.* (1951), **43**, 2761-3.
228. THOMPSON (H. W.). *Z. phys. chem.* (1930), **10 B**, 273.
229. THOMPSON (H. W.), HOVDE, CAIRNS. *J. Chem. Soc.* (1933), 208.
230. TIZARD (H.), PYE (D. R.). *Phil. Mag.* (1922), **44**, 79 ; *ibid.* (1926), **1**, 1094.
231. TODES (O. M.). *Act. physicoch. U. R. S. S.* (1936), **5**, 785.
232. TOPPS (J. E. C.), TOWNEND (D. T. A.). *Trans. Farad. Soc.* (1946), **42**, 345.
233. TOWNEND (D. T. A.) et collaborateurs. *Proc. Roy. Soc.* (1933), **A 141**, 484-93 ; *ibid.*, **A 143**, 168-76 ; *ibid.* (1934), **A 146**, 113-28 ; *ibid.* (1937), **A 158**, 415-28 ; *ibid.* **A 160**, 174-86 ; *Trans. Farad. Soc.* (1946), **42**, 345 ; *J. Chem. Soc.* (1938), 238.
234. TOWNEND (D. T. A.), COHEN (L. L.), MANDLEKAR (M. R.). *Proc. Roy. Soc.* (1934), **A 146**, 113-28.
235. TOWNEND (D. T. A.), CHAMBERLAIN (E. A. C.). *Proc. Roy. Soc.* (1936), **A 154**, 95.
236. TOWNEND (D. T. A.). *Chem. Rev.* (1937), **21**, 259.
237. TOWNEND (D. T. A.), MANDLEKAR (M. R.). *Proc. Roy. Soc.* (1933), **A 141**, 484-93 ; *ibid.* **A 143**, 168-76.
238. UBBELOHDE (A. R.). *Proc. Roy. Soc.* (1935), **A 152**, 378 ; a, 354.
239. UBBELOHDE (A. R.). *Trans. Farad. Soc.* (1939), **35**, 844.
240. UBBELOHDE (A. R.), DRINKWATER (I. W.), EGERTON (A.). *Proc. Roy. Soc.* (1936), **A 153**, 103.
241. VANPÉE (M.), FALLY (G.). *Bull. Soc. Chim. Belg.* (1952), **61**, 64-98 ; a, 474-91.
242. VANPÉE (M.), GRARD (F.). *Fifth symp. int. on combust., New-York* (1955), 484-90.
243. VAN'T HOFF (J. H.). Études de dynamique chimique (1884).
244. VAVON (G.). *Bull. Soc. Chim.* (1927), **41**, 1256 ; *Thèse*, Paris (1913).
245. WALSH (A. D.) et collaborateurs. *Trans. Farad. Soc.* (1947), **43**, 297-313 ; *ibid.* (1949), **45**, 1032-48 ; *ibid.* (1950), **46**, 824-48.
246. WALSH (A. D.). *Trans. Farad. Soc.* (1947), **43**, 297-305.
247. WALSH (A. D.). *Trans. Farad. Soc.* (1946), **42**, 269-83.
248. WALSH (A. D.). *Trans. Farad. Soc.* (1947), **43**, 305-13.
249. WILLSTÄTTER, MAYER. *Ber.* (1908), **41**, 1475.
250. WITHROW (L.), RASSWEILER (G.). *Ind. Eng. Chem.* (1934), **26**, 1256.
251. WHEELER, LOVELL (W. G.), CAMPELL (J. H.), BOYD (T. A.). *Ind. Eng. Chem.* (1934), **26**, 1105.
252. WOLFF. *Ber.* (1911), **44**, 2740.
253. ZAGULIN (A. B.). *Z. Physik. Chem.* (1928), **1 B.**, 275.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Énergies de dissociation des liaisons

Vu et approuvé :
Paris, le 26 mai 1955
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS

Vu et permis d'imprimer :
Paris, le 26 mai 1955
Pour le Recteur de l'Académie de Paris,
Le Vice-Président du Conseil de l'Université de Paris,
FABRE

IMPRIMERIE PROTAT FRÈRES, MACON
AVRIL 1956. — DÉPÔT LÉGAL 2e TRIMESTRE 1956
N° D'ORDRE CHEZ L'IMPRIMEUR : 6749. — N° D'ORDRE CHEZ L'ÉDITEUR : 244